Zur Photochromie und Thermochromie des Dehydrodianthrons

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Günther Bayer

aus Ulm/Donau

7254

1962

Zur Photochromie

und Thermochromie

des Dehydrodianthrons

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Günther Bayer

aus Ulm a.D.

1962

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1962

Dekan: Professor Dr. K. G. G r e l l

1.Berichterstatter: Professor Dr. G. K o r t ü m

2.Berichterstatter: Professor Dr. W. R ü d o r f f

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. G. K o r t ü m

im physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Ich danke meinem hochverehrten Lehrer für das fördernde Interesse und die vielseitige Unterstützung bei den Untersuchungen.

Inhalt

1. Historischer Überblick

A. Thermochromie 1

B. Photochromie 8

2. Problemstellung 13

3. Die Methodik der Untersuchungen 15

Beschreibung einer Tieftemperaturküvette 15

4. Messungen

A. Versuche zur Anreicherung der Form B 19

B. Versuche zur Photochromie 27

I. Variation des $\frac{B}{C}$ - Verhältnisses mit der Viscosität 27

II. Variation des $\frac{B}{C}$ - Verhältnisses durch die Bestrahlungsdauer 31

III. Variation der Lösungsmittel 31

IV. Variation der Temperatur und kinetische Messungen 40

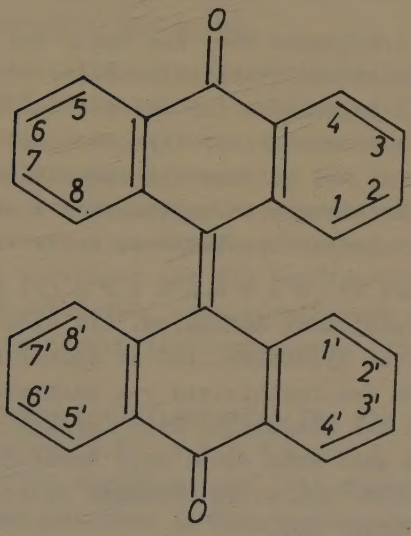
5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse 48

Literaturverzeichnis 53

1. Historischer Überblick

A. Thermochromie

Bei der ersten Darstellung des Dehydrodianthrons (I)



I

bemerkte der Autor H. M e y e r (1), daß Lösungen der Substanz beim Erhitzen intensiv grün bis schwarzgrün und beim Abkühlen wieder gelb werden. Ebenso soll sich die kristalline Substanz beim Erhitzen über 170° C grün verfärben, die Farbe aber beim Abkühlen nicht zurückgehen, sondern erst nach dem Umkristallisieren oder Kochen mit Lösungsmitteln.

Man bezeichnet dieses Phänomen, das sich auch noch bei anderen organischenVerbindungen findet, als Thermochromie und versteht darunter eine beim Erhitzen einer Substanz oder einer Lösung reversibel auftretende Farbänderung, die auf einer neu entstehenden, längerwellig gelegenen Absorptionsbande beruht. In der gleichen Veröffentlichung wird auch schon auf die Eigenschaft der Piezochromie hingewiesen: Es wird beobachtet, daß sich die zitronengelben Kristalle beim Drücken mit dem Spatel vorübergehend grün verfärben.

Die ersten Vorstellungen über die Natur des "thermochromen" Zustandes des Dehydrodianthrons wurden beeinflußt durch die Ergebnisse der thermischen Radikaldissoziation einiger organischer Verbindungen, z.B. des Hexaphenyläthans, bei welchem die entstehenden Radikale wegen des leicht anregbaren ungepaarten Elektrons längerwellig absorbieren als die undissoziierte Verbindung.

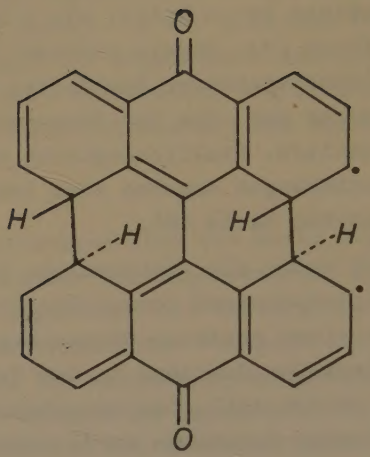
So nahm zunächst A. S c h ö n b e r g (2) an, daß die zentrale Äthylenbindung aufspaltet und sich ein Biradikal bildet. Diese Hypothese ließ er später aber wieder fallen, da nach dem Durchleiten von Sauerstoff durch heiße Lösungen des Bianthrons kein Peroxyd isoliert werden konnte. Es soll aber schon hier vermerkt werden, daß sich bei höher erhitzten Lösungen relativ schnell Anthrachinon bildet (3).

Später formulierte derselbe Autor ein Zwitterion als die farbgebende Komponente (4), wobei die π-Elektronen der Äthylenbindung an ein Sauerstoffatom einer Anthronhälfte verschoben werden und ein Carbeniumion zurückbleiben sollte. Aber die Höhe der "thermochromen" Bande erwies sich bei gleicher Temperatur nicht als Funktion der Polarität des verwendeten Lösungsmittels, wie es beispielsweise bei den thermochromen Spiropyranen der Fall ist (5) (6) (7), bei welchen die Zahl der längerwellig absorbierenden Zwitterionen bei Erhöhung der Temperatur und der Polarität des Lösungsmittels zunimmt.

Die Betainstruktur des Bianthrons mag - wie zum Schluß dieser Arbeit noch ausgeführt werden wird - als Grenzstruktur mit einem gewissen Gewicht zum angeregten Zustand des Resonanzhybrids beitragen; im Grundzustand spielt sie bestimmt keine Rolle, wie u.a. auch aus Dipolmessungen folgt (3). Andere Autoren (9) vermuteten, daß die bei Zimmertemperatur beständige Form des Bianthrons ein Dimeres sei, das bei Temperaturerhöhung in Monomere dissoziiere. Ebullioskopische und kryoskopische Molgewichtsbestimmungen ergaben aber innerhalb der Fehlergrenze dieselben Werte (8).

In neuerer Zeit wurde als thermochrome Form des Bianthrons ein Triplettzustand formuliert (10) (11), wo nur durch Aufnahme einer gewissen Wärmeenergie das Molekül aus dem Singulett-Grundzustand in den Triplett-Grundzustand gehoben werden soll. Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Zuständen wurde unter gewissen Vereinfachungen berechnet und als Konfiguration des Moleküls im Triplettzustand zwei aufeinander senkrecht stehende,ebene Anthronhälften angenommen (10).

Eine völlig andere Konfiguration für die energiereiche Molekel wurde von R.B. W o o d w a r d und E. W a s s e r m a n (13) vorgeschlagen. Sie fanden mit der ESR-Methode Paramagnetismus in Pyridinlösungen des Bianthrons (12), welcher der Temperatur proportional war und formulierten deshalb ein Biradikal, das aus koplanaren Anthronhälften aufgebaut sein soll. Eine aus der Struktur des ESR-Spektrums abgeleitete Grenzformel ist folgende:



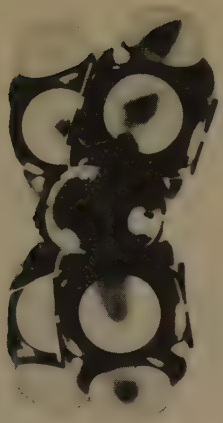
Diese Formel soll zum Schluß dieser Arbeit noch näher diskutiert werden.

Über die stabile Molekelform A besteht seit den röntgenographischen Untersuchungen am kristallinen Bianthron durch E. H a r n i k (14) Klarheit:

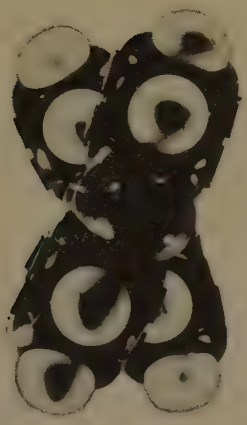
Die Anthronhälften sind entgegengesetzt dachförmig abgewinkelt und gegeneinander etwas versetzt.

Von G. K o r t ü m , W. T h e i l a c k e r und Mitarbb. (3) (11) (15) wurden folgende Vorstellungen entwickelt:

1. Die Form A existiert auch in Lösungen bei Zimmertemperatur, wie sich aus Symmetriebetrachtungen der optisch



Form A

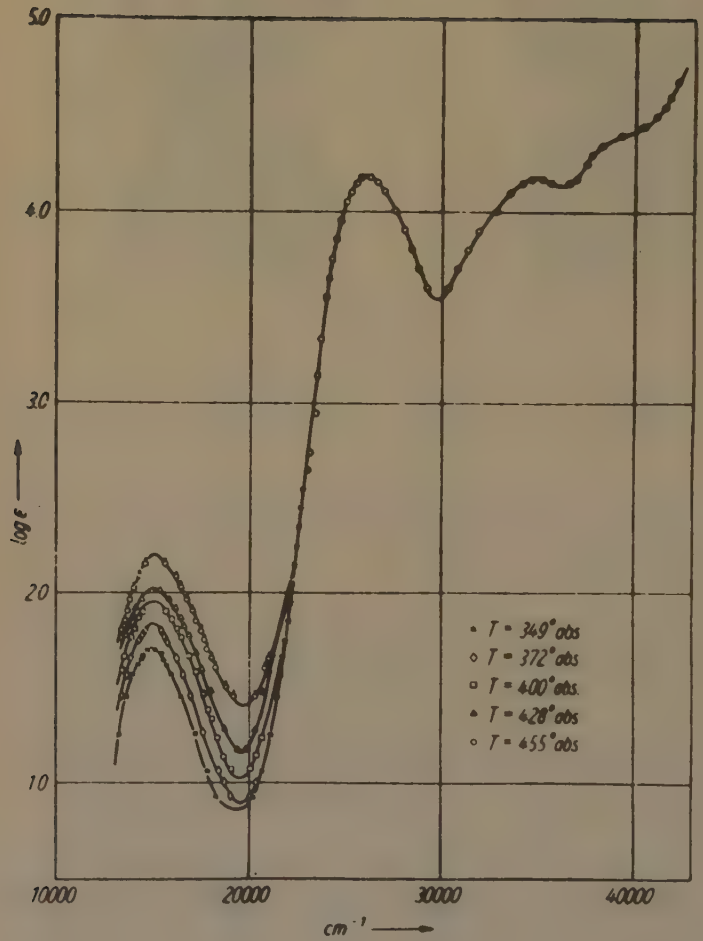


Form B

aktiven Dehydrodianthron-carbonsäure- (3) und der nicht in optische Antipoden spaltbaren Dehydrodianthron-dicarbonsäure- (3,6') ergibt.

2. Magnetische Messungen an heißen Lösungen des Methylesters der Dehydrodianthron-carbonsäure- (3) mit der Gouyschen Zylindermethode ergaben keinen erkennbaren Paramagnetismus außerhalb der Fehlergrenze, weshalb in der längerwellig absorbierenden thermochromen Form B weder ein Biradikal noch ein Triplettzustand vorliegen kann (16).

3. Ferner konnten über die Molekelform B durch Vergleich des "thermochromen" Spektrums mit den Absorptionsspektren anderer Zweikernchinone (Diphenochinon und Dinaphthochinon) folgende Aussagen gemacht werden: Die "thermochrome" Bande bei 15 KK - im folgenden als B-Bande bezeichnet - kann in die Folge der längstwelligen Absorptionsbanden dieser Chinone eingeordnet werden. Für die Form B wurde deshalb ein Konstellationsisomeres zu der Form A vorgeschlagen, dessen Anthronhälften eben sind und des-



Thermochromie des Dehydrodianthrons in Dimethylphthalat (3).

halb um die zentrale Äthylenbindung verdrillt sein müssen.

4. Trägt man die Logarithmen der scheinbaren Extinktionskoeffizienten des Maximums der B-Bande oder besser die integrale Absorption dieser Bande gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so ergibt sich eine Gerade, deren Extrapolation gegen $\frac{1}{T} = 0$ die Bandenhöhe der reinen B-Form ergibt und aus deren Steigung die - als temperaturabhängig angenommene - Umwandlungswärme ΔH der Reaktion A $\rightarrow$ B errechnet werden kann (16). Es ergab sich eine Erhöhung der ΔH von 3,4 $^{kcal}/_{Mol}$ auf 6,7 $^{kcal}/_{Mol}$ wenn Methylsubstituenten schrittweise von der 4-5'- über die 3-6'- zur 2-7'- Stellung versetzt wurden. Bianthrone, die in 1 und 8'- Stellung methylsubstitu-iert sind, waren nicht mehr thermochrom (17) (18), weil offenbar ein Umklappen der A- in die B-Form aus sterischen Gründen nicht mehr möglich ist (17).

5. Das kristalline Dehydrodianthron ist nicht thermochrom. Die gegenteilige Beobachtung von H. M e y e r (S.1) mag vielleicht daher rühren, daß noch Reste des Lösungsmittels an der mikrokristallin ausfallenden Substanz anhafteten*) und sich die Umwandlung A $\rightarrow$ B in einer Lösung vollzog, worauf bei höheren Temperaturen das Lösungsmittel verdampfte und die thermochrome Form beim Abkühlen als metastabile Phase erhalten blieb. Eine ähnliche Erklärung mag auch für die Befunde von N i e l s e n und F r a e n k e l gelten, die ebenfalls aus der kristallinen Substanz eine grüne Modifikation erhielten, die überdies mit der Elektronenresonanzmethode sich als paramagnetisch erwies (19).

---

*) Nach Angaben des Autors konnte das Lösungsmittel erst durch Erhitzen auf 170° C entfernt werden.

B. Photochromie

Man versteht unter Photochromie oder Phototropie allgemein eine reversible Änderung der spektralen Absorption eines Stoffes als Folge einer Lichteinwirkung. Dieses Phänomen findet sich ebenfalls bei einer größeren Anzahl organischer Verbindungen und ist teils eine Eigenschaft der kristallinen Substanz (z.B. bei den phototropen Anilen (20)) und wurde hier zuerst beobachtet (21). Photochromie in Lösungen kann fast nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden und ist eine Moleküleigenschaft. Gewisse Verbindungen sind aber sowohl in tiefgekühlten Lösungen als auch im festen Zustand photochrom, wobei die Photochromie in beiden Fällen eine Moleküleigenschaft ist (ein Beispiel ist das 2-4- Dinitrobenzylpyridin (22) (23)).

Die Photochromie des Dehydrodianthroms haben zuerst E. B e r g m a n n und Y. H i r s h b e r g gefunden, allerdings ohne zunächst die Rolle des eingestrahlten Lichts zu erkennen und deshalb als "Thermochromie bei tiefen Temperaturen" bezeichnet (24).

Wenn Lösungen des Dehydrodianthroms bei tiefen Temperaturen - bei den meisten Lösungsmitteln unterhalb -70°C - mit Licht bestrahlt werden, das in der Hauptbande bei 26 KK absorbiert wird ($\lambda \leqq 478$ nm), so färbt sich die ursprünglich farblose Lösung grün.

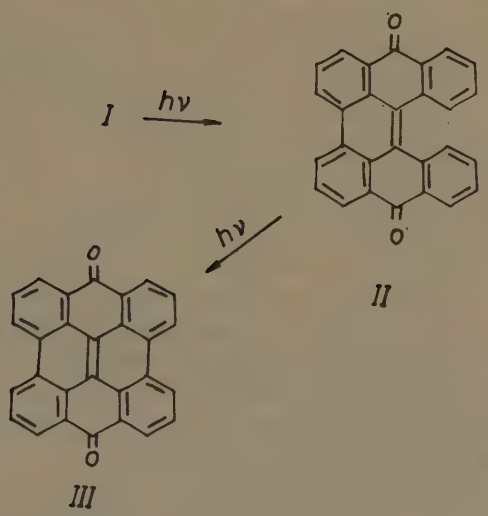
Das kristalline Bianthron ist nicht photochrom, ebensowenig im rigid solvent gelöstes*) (25) (26).

Am bequemsten erzeugt man die Photochromie mit dem 365 nm-Triplett des Quecksilberbogens, das mittels eines geeigneten Filters (Schottsches Filter UG 2 oder Interferenzfilter) ausgesondert werden kann.

---

*)Unter rigid solvent versteht man ein bei tiefen Temperaturen glasig erstarrtes Lösungsmittel

Die Photochromie ist beim unsubstituierten Dehydrodianthron keineswegs völlig reversibel, sondern es bildet sich in erheblichem Maße Helianthron (II) und Mesonaphthodianthron (III) (26), gemäß der von H. B r o c k m a n n (27) näher untersuchten Photoreaktion:



Diese Photooxydation, bei welcher als Wasserstoffacceptor gelöster Sauerstoff, Lösungsmittelmoleküle oder auch I oder II unter Bildung der entsprechenden Hydrochinone dienen können, findet auch bei Temperaturen unterhalb -120°C noch schnell statt und macht Messungen über die Photochromie nahezu unmöglich.

Die in 1- und 8'-Stellung substituierten nicht thermochromen Derivate des Dehydrodianthrons sind dagegen photochemisch genügend stabil und ergeben eine beinahe völlig reversible Farbänderung.

Wird allerdings auch bei diesen Verbindungen mit dem ungefilterten Licht einer Quecksilberlampe eingestrahlt,

womit man höhere Anregungszustände des Moleküls erreicht, so bilden sich ebenfalls rasch die entsprechenden Photoprodukte. Es wurde deshalb bei den im nächsten Abschnitt beschriebenen Versuchen nur mit den ausgefilterten Linien bei 365 nm bestrahlt.

Über die Natur des photochromen Zustandes des Dehydro - dianthrons machten zuerst Y. H i r s h b e r g und Mitarbb. (28) die Aussage, daß dieser Zustand identisch sei mit dem thermochromen. In der Tat findet man sowohl bei der Thermochromie und bei der Photochromie eine Bande im roten Spektralbereich bei 15 KK. nur mit dem Unterschied, daß sie im letzten Fall etwa um den Faktor 20 höher ist als im ersten.

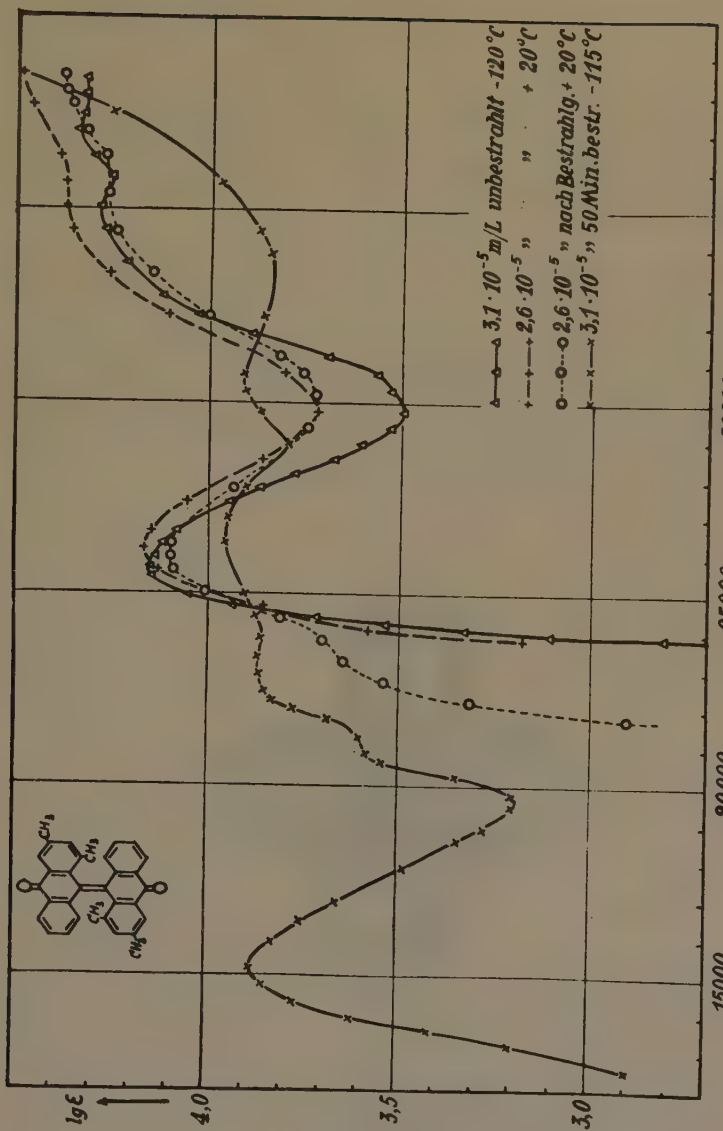
In der Folgezeit wurde diese Anschauung durch kinetische Messungen weiter gestützt: E. Wasserman (29) fand für die Geschwindigkeitskonstanten bei der Rückumwandlung der eingefrorenen thermochromen*), der photochromen und der piezochromen Form innerhalb weniger Prozente die gleichen Werte. Er verfolgte die Abnahme der B-Bande bei 15 KK als Funktion der Zeit bei verschiedenen, konstant gehaltenen Temperaturen.

Eine weitere Stütze war der bei der Thermochromie und bei der Photochromie mit Hilfe der Elektronenresonanz gefundene Paramagnetismus.

Die spektroskopischen Untersuchungen von G. K o r t ü m und V. B r a u n (26) zeigten aber, daß bei der Photochromie das 1-3-6'-8'- Tetramethyl-dehydrodianthrons (TMD) neben der erwähnten Bande bei 15 KK noch zwei weitere an der langwelligen Flanke der Hauptbande bei 21 und 22,5 KK auftauchten, eine weitere bei 31 KK erschien und die Hauptbande selbst stark gedrückt wurde. Auch das weitere UV-Spektrum war völlig verändert:

---

*) Über die Methodik s.S.18



Photochromie des 1-3-6'-8'-Tetramethyl-dehydro-dianthrons in Alkohol-Äther-Essigester (1:3:1). Nach G.Kortüm,W,Theilacker u.V.Braun (26).

Nach magnetischen Messungen von G. K o r t ü m , W. T h e i l a c k e r und G. L i t t m a n n (30) war der photochrome Zustand außerdem paramagnetisch. Der Paramagnetismus blieb auch nach dem Ausschalten der Quecksilberlampe erhalten, sodaß der Effekt nicht mit einem Triplettzustand erklärt werden konnte.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für den photochromen Zustand des Dehydrodianthrons eine weitere Molekelform C vorgeschlagen, die sich von der Form B dadurch unterscheidet, daß die Torsion um die zentrale Äthylenbindung weiter fortgeschritten ist, die π-Bindung hierbei aufgeht und sich ein Biradikal mit senkrecht aufeinanderstehenden Anthronhälften bildet:

Form C

2. Problemstellung:

Das Ziel dieser Arbeit war, die im vorigen Abschnitt aufgeführten offensichtlichen Widersprüche in der Literatur zu klären, d.h. zu untersuchen, ob außer der Form A des Dehydrodianthrons noch eine oder zwei energiereichere Formen existieren, ob also "die Photochromie mit der Thermochromie identisch" ist oder nicht.

Dabei stößt man zunächst auf einige Schwierigkeiten, weil man Spektren miteinander vergleichen soll, welche bei verschiedenen Temperaturen(bis zu 400°C) aufgenommen wurden und die Temperaturfunktion des Extinktionskoeffizienten nicht bekannt ist.

Hinsichtlich der Lage der zu vergleichenden Banden ist zu bemerken, daß bei tiefen Temperaturen die höheren Schwingungsniveaus des Elektronengrundzustandes immer weniger besetzt werden, deshalb die von 0 ausgehenden Übergänge wahrscheinlicher werden und deshalb die Banden blauverschoben erscheinen. Umgekehrt erscheinen sie bei Temperaturerhöhung rotverschoben, wodurch eine Farbvertiefung hervorgerufen wird. Es kann auch vorkommen, daß eine vorher farblose Verbindung gelb wird, weil sich die Ausläufer einer kräftigen, im nahen UV gelegenen Absorptionsbande dann bis in den sichtbaren Spektralbereich erstrecken. Dieser triviale Effekt wurde öfters als Thermochromie gedeutet (25) (31), ist aber hiervon streng zu unterscheiden (10).

Speziell bei der Thermo- und Photochromie des Dehydrodianthrons kommt noch hinzu, daß die Konzentration der energiereichen Molekeln in der photochromen Form um den Faktor 20 bis 30 größer ist als in der thermochromen, wie sich aus dem Vergleich der B-Banden ergibt. Deshalb können kleinere Unterschiede im Spektrum nicht mehr erkannt werden.

Dazu kommt außerdem, daß das unsubstituierte Bianthron, bzw. sein 3- Carbonsäuremethylester beim Erhitzen - auch unter Lichtausschluß - über 120°C irreversible Veränderungen erleiden, die das Spektrum verfälschen (32).

3. Die Methodik der Untersuchungen

Sämtliche Messungen wurden am 1-3-6'-8'- Tetramethyldehydrodianthron (TMD) ausgeführt, das photochemisch relativ stabil ist. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Vorschriften von M. P e s t e m e r (33) gereinigt und in einer Umlaufapparatur mit Stickstoff destilliert. Bei Tieftemperaturmessungen wurde die Volumenkontraktion des Lösungsmittels (34) berücksichtigt. War die Kontraktion nicht bekannt, so wurde das Spektrum normiert.

Zur Anregung der Photochromie diente eine Quecksilber-Spektrallampe von Osram mit einem Schottschen Filter UG 2.

Die Tieftemperaturküvette und die optische Anordnung waren dieselben wie in der Dipl. Arbeit (7) beschrieben. Da diese Küvette noch einige technische Mängel aufwies, wurde in der Werkstatt des Instituts eine neue gebaut, die im wesentlichen die gleichen Konstruktionsmerkmale zeigt und im folgenden beschrieben werden soll.

Beschreibung einer Tieftemperaturküvette

Die Küvette ist eine Variante des von E. L i p p e r t veröffentlichten Modells (35) und besteht aus zwei Einzelküvetten K_1 und K_2.

Zur Herstellung einer Einzelküvette wurde ein Kupferzylinder von den Stirnflächen her soweit ausgedreht, daß in der Mitte eine etwa 1 cm starke Wand stehen blieb, die nachher durchbrochen und wie aus der Zeichnung zu entnehmen bearbeitet wurde. Der noch stehengebliebene Teil der Wand bildet die Dichtungsflächen für zwei Quarzscheiben und Teflondichtungen, die von beiden Seiten her mittels Ringmuttern ausgedrückt werden und so einen Küvettenraum von der Schichtdicke 1 cm einschließen. Dieser Raum kann durch ein eingelötetes, mit As-

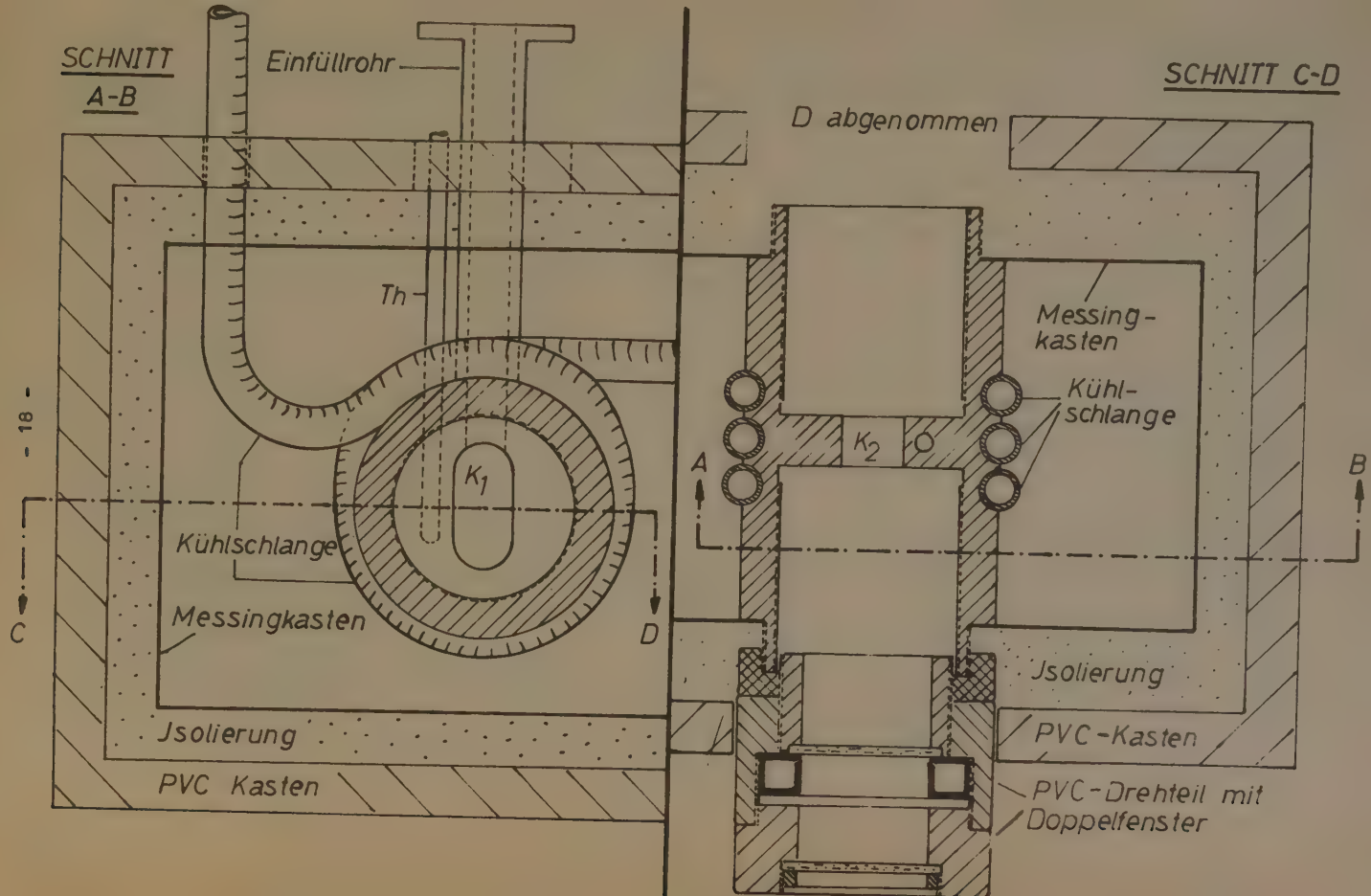
bestwolle umwickeltes Kupferrohr, das auf der anderen Seite mit einem Planschliff abschließt, mit den zu untersuchenden Lösungen gefüllt werden. Beide Einzelküvetten wurden parallel in einen Messingkasten so eingelötet, daß die Stirnseiten noch etwa 1 cm weit herausragten. Zur Kühlung wird in den Kasten von oben her flüssiger Stickstoff gepumpt. Eine zweite Möglichkeit, die Einzelküvetten zu kühlen ist dadurch geschaffen worden, daß ein Kupferrohr in den Kasten eingeführt und dreimal in eingearbeiteten Nuten um jede Einzelküvette geschlungen wurde. Durch dieses Rohr kann entweder eine Kühlflüssigkeit aus einem Umlaufkryostaten oder gasförmiger vorgekühlter Stickstoff mit einem Kompressor (7) umgewälzt werden und so die Küvettentemperatur auf Werte zwischen dem Siedepunkt des Stickstoffs und Raumtemperatur auf etwa ein Grad genau eingeregelt werden. Neben dem Küvettenraum kann in jede Einzelküvette ein Thermoelement in dafür vorgesehene Bohrungen eingeführt werden (Th).

Den Abschluß der Einzelküvetten nach außen bilden vier Drehteile aus PVC (D) mit Doppelfenstern, die aufgeschraubt werden und durch einen äußeren, den Messingkasten umhüllenden PVC-Kasten hindurchführen. Die inneren der Doppelfenster werden mit warmer, vorgetrockneter Preßluft bespült, um Kondensation von Wasserdampf zu vermeiden. In den Raum zwischen dem Messing- und dem äußeren PVC-Kasten wurde zur besseren Wärmeisolierung Iporka eingefüllt.

Durch horizontales Verschieben des Küvettenkastens auf einem präzis gearbeiteten Schwalbenschwanzschlitten kann abwechselnd die Probe und die Vergleichslösung in den Strahlengang gebracht werden.

Die Vorteile dieser Küvette gegenüber der früher beschriebenen (7) sind das günstigere Verhältnis des Lumens des Einfüllrohres zum Küvettenraum, wodurch verhindert werden soll, daß die Oberfläche der Lösung trichterförmig in den Strahlengang gezogen werden kann (Lunkerbildung). Ferner kühlte sich bei der ersten Küvette

die Flüssigkeit im Einfüllrohr oft schneller ab als im Küvettenraum, wodurch Schlieren gebildet wurden. Dies soll bei dieser Küvette ebenfalls durch das erwähnte günstigere Volumenverhältnis verhindert werden und außerdem dadurch, daß die Asbestumwicklungen die Einfüllrohre gegen den vorbeistreichenden frisch verdampften und deshalb noch sehr kalten Stickstoff isolieren. Außerdem wurde darauf geachtet, daß die Dichtungsflächen am Küvettenraum genau plan sind und senkrecht auf der Längsachse der Einzelküvetten stehen, damit als Dichtungsmaterial eine möglichst dünne Teflonfolie verwendet werden kann; denn wegen der großen Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Kupfer und Teflon schließen die Quarzfenster bei der Verwendung dicker Teflonringe, wie es bei der ersten Küvette nötig war, bei tiefen Temperaturen nur mehr schlecht ab.


SCHNITT
A-B
Einfüllrohr
Th
K_1
Kühlschlange
Messingkasten
Jsolierung
PVC Kasten
C
D
SCHNITT C-D
D abgenommen
Messing-
kasten
Kühl-
schlange
K_2
A
B
Jsolierung
PVC-Kasten
PVC-Drehteil mit
Doppelfenster

4. Messungen

A. Versuche zur Anreicherung der Form B.

Wegen der im Abschnitt 2 geschilderten Schwierigkeiten wurden Messungen bei hohen Temperaturen vermieden und es wurde versucht, die thermochrome Form bei tiefen Temperaturen eingefroren zu erhalten und unter den gleichen Bedingungen wie bei der Photochromie zu messen.

Hierzu wurde zuerst wie in einer Arbeit von E. W a s s e r m a n (29) Bianthron und sein 3- Carbonsäureester aus einem Röhrchen im Vakuum auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fläche sublimiert. Die Versuchsanordnung war so, daß ein zu einer Wendel gebogenes, einseitig verschlossenes Glasröhrchen mit Heizdraht umwickelt wurde. Die Substanz wurde in einer kurzen Glaskapillare bis an das verschlossene Ende der Wendel gebracht und darauf bei 10^{-3} Torr an die Wand des in flüssigem Stickstoff stehenden Gefäßes sublimiert. Die thermochrome Form B sollte sich also im Gaszustand beim Zusammenstoß der Molekeln mit der Innenwand der geheizten Wendel bilden und anschließend beim Aufprallen an die Gefäßwand eingefroren werden. In der Tat war das Sublimat auch deutlich grün, jedoch erwiesen sich dessen - bei Temperaturen unter -100° C hergestellte Lösungen - an der Form B nicht wesentlich mehr angereichert, als dies durch Erhitzen des Bianthrons in Lösung möglich war.

Schließlich führte ein anderes Verfahren zum Erfolg.

Schon bei der ersten Darstellung bemerkte H. M e y e r (l.c.), daß das Bianthron aus dem Reaktionsgemisch unter Umständen in einer metastabilen grünen Modifikation ausfallen konnte. Diese Beobachtung wurde in der Folgezeit öfters bestätigt (17) und es war zu vermuten, daß hier als Folge der Ostwaldschen Stufenregel die Verbindung entweder in einer energiereichen Molekelform oder Kristallanordnung ausfällt.

Beim Umkristallisieren wandelt sich diese grüne Modifikation spontan in die stabile schwach gelbe um. Ebenso fällt Bianthron in einer grünen Modifikation an, wenn man die gelbe Form in konzentrierter Schwefelsäure löst (wobei eine dunkelrote Lösung entsteht) und anschließend durch Eingießen in Eiswasser hydrolysiert (17)*). Entgegen einer früheren Vermutung beruht die Farbe nicht auf einer Solvatochromie innerhalb der Kristalle durch eingeschlossene Schwefelsäure, sondern sie ist eine Eigenschaft des Moleküls; denn wenn man das Hydrolysat bei Temperaturen unter -80° C löst, entsteht eine ebenfalls grüne Lösung, die sich beim Erwärmen innerhalb eines größeren Temperaturbereiches (etwa ab -60° C) entfärbt.

Die Hydrolyse und das Auflösen des Hydrolysats kann nun in einem Arbeitsgang gemacht werden, wenn man die Schwefelsäurelösung bei -95° C zu etwa 10 % wässrigem Äthylalkohol gibt. Hierbei bildet sich bei mechanischem Rühren langsam eine intensiv grüne Lösung, die schnell in die auf -100° C vorgekühlte Tieftemperaturküvette übergedrückt werden kann**).

Das Spektrum einer so gewonnenen Lösung das 1-3-6'-8'-Tetramethyl-dehydrodianthrons (TMD) zeigt Kurve I S. 22 Es gleicht dem auf S. 6 dargestellten in der Zahl und Lage der Banden, aber man findet den wesentlichen Unterschied, daß das Verhältnis der B- zur A-Bande etwa um den Faktor 25 größer ist als bei dem Spektrum für 455°K der Abb. S. 6.

Ein Spektrum, das der Abb. S. 11 analog ist, erhält man, wenn man die Lösung bis zum Entfärben erwärmt, wieder abkühlt (Kurve II) und mit Hg 365 nm bis zur gleichen

---

*) Man erhält ebenfalls eine grüne Lösung bei der Solvolyse einer nicht näher definierten Verbindung aus Na-tert.-butylat und Bianthron bei -70°C in Methanol (13).

**) Die Schwefelsäurelösung des TMD kann so konzentriert gemacht werden, daß etwa 3 Tropfen auf 100 ml wässriges Äthanol für eine 10^{-5} molare Lösung genügen.

Höhe der B-Bande wie vorher einstrahlt (Kurve III). Nun gleicht das Spektrum dem auf S.11 dargestellten, d.h. es treten die C-Banden hervor und die Lage der B-Bande bleibt.

Das Spektrum I S.22 entspricht also der Thermochromie und durch den Vergleich der B-Banden wird deutlich, daß die Tieftemperaturhydrolyse etwa einen um den Faktor 25 größeren Anteil der Molekelform B, bezogen auf die Molekelform A, liefert, als es durch Erhitzen der Lösung auf 455° K möglich war*).

Bei den Messungen an heißen Lösungen waren deshalb auch kleinere Unterschiede im UV-Spektrum nicht zu erkennen und es wurde als UV-Spektrum der B-Form das der A-Form angegeben (3). Die in Wirklichkeit doch vorhandenen Unterschiede werden erst im Spektrum des Tieftemperatur-Hydrolysats erkennbar und sind in Abb. S.23 wiedergegeben.

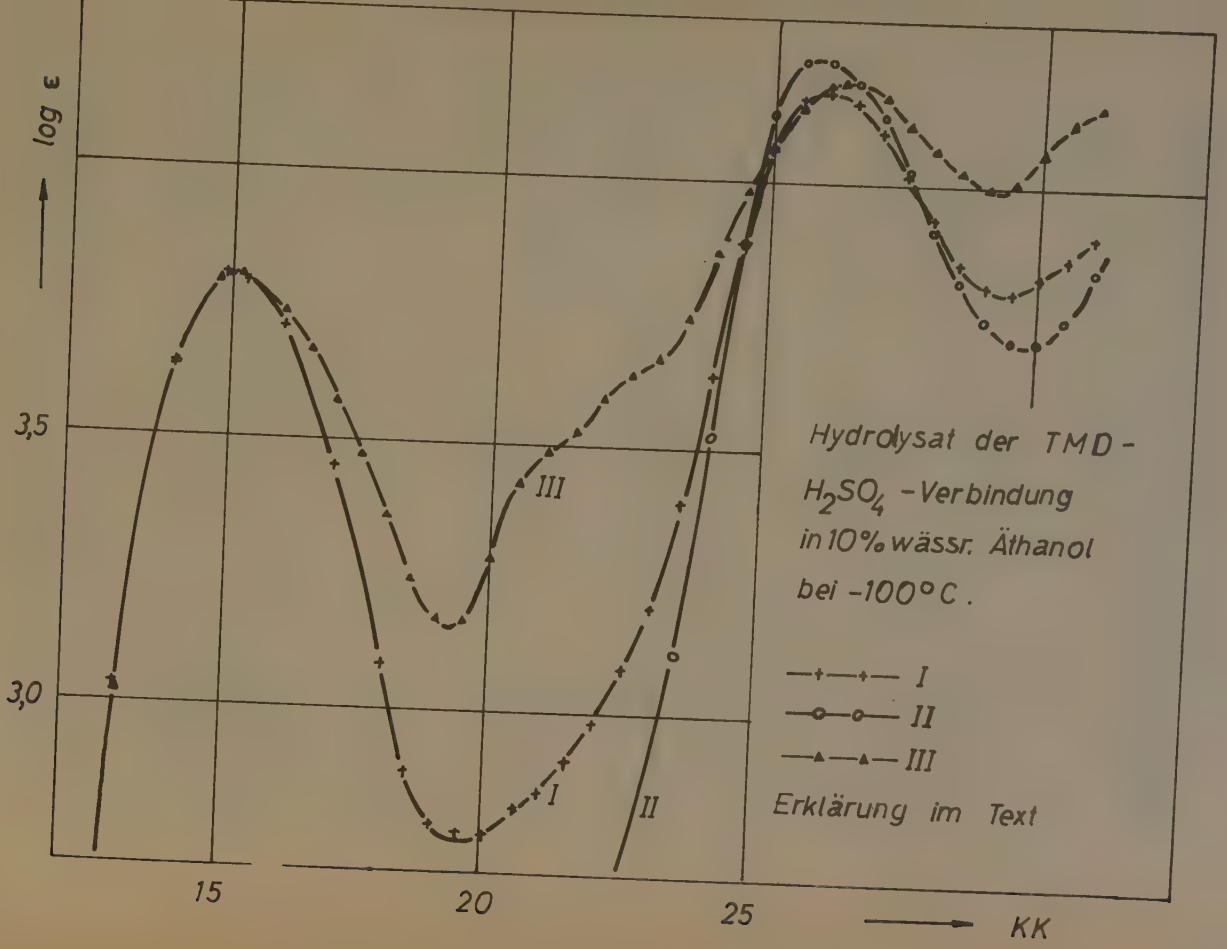
Mit zunehmender B-Bande nimmt die Höhe der A-Bande ab. Man erhält an beiden Flanken der A-Bande einen isosbestischen Punkt, wenn man die Lösung verschiedentlich anwärmt, bis die B-Bande zu verschwinden beginnt und wieder auf die Meßtemperatur abkühlt.

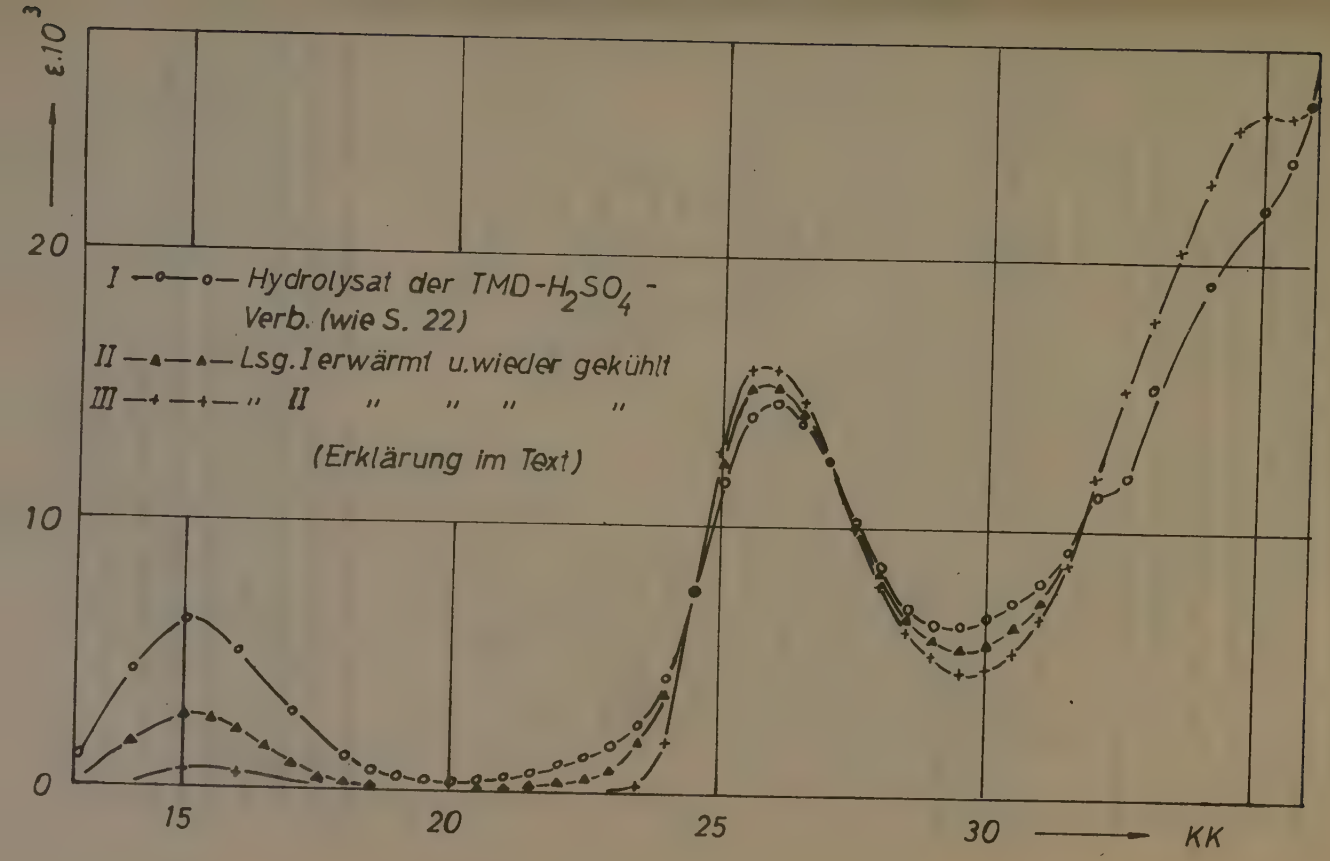
Im weiteren UV-Spektrum verschwindet die Schulter bei 35 KK mit zunehmender B-Konzentration**).

Die Überlappung der A- und B-Bande ist, verglichen mit den Hochtemperaturmessungen, ebenfalls gering. Bei den letzteren kommt zu der thermischen Bandenverbreiterung wahrscheinlich eine gewisse Zerstörung der Substanz (32).

*) Die Tieftemperaturhydrolyse ist damit also wirklich eine "Thermochromie bei tiefen Temperaturen".

**) Damit keine Photochromie mit dem Meßlicht stattfindet, wurde hier nur einmal ein frisches Hydrolysat und eine entfärbte Lösung gemessen.

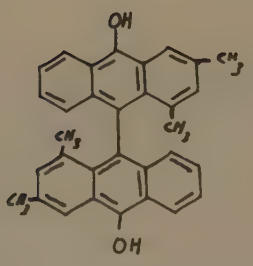

log ε
3,5
3,0
15
20
25
KK
I
II
III
Hydrolysat der TMD - H_2SO_4 - Verbindung in 10% wässr. Äthanol bei -100° C.
I
II
III
Erklärung im Text


ε.10³
20
10
0
I —o—o— Hydrolysat der TMD-H2SO4 -
Verb. (wie S. 22)
II —▲—▲— Lsg. I erwärmt u. wieder gekühlt
III —+—+— " II " " " "
(Erklärung im Text)
15
20
25
30
KK

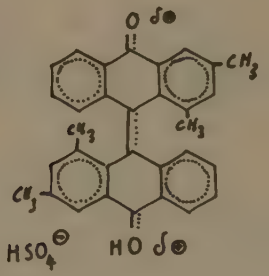
Es scheint zunächst mit den Erfahrungen unvereinbar, daß das TMD, wie aus dem Spektrum des Tieftemperatur-Hydrolysats gefolgert wird, in der Form B auftreten soll, da doch bei 1-8'substituierten Bianthronen die Reaktion A⟶ B aus sterischen Gründen verboten ist.

Dazu ist zu bemerken, daß wohl dieser Reaktionsweg verboten ist, nicht aber die Form B.

Der eine mögliche Weg zur Form B des TMD führt über die Form C*), wie im nächsten Kapitel dargelegt wird, und ein anderer Weg führt über chemische Zwischenprodukte, wie das Dianthranol (IV)**) oder die verwendete Schwefelsäureverbindung (V):



IV



V

Man kann sich vorstellen, daß in dem mesomeren Zwischenprodukt (V), bei dem die Bindungslänge der zentralen Äthylenbindung größer ist als in der A-Form und ebenso in der

---

*) Die Form C bildet sich ihrerseits aus dem angeregten Zustand der Form A mit gelockerter Äthylenbindung.

**) bei der Darstellung des TMD (17).

aromatische Verbindung IV die Molekülhälften eben sind und die Methylgruppen in 1- und 8'-Stellung schon "seitenrichtig" liegen, wodurch im Reaktionsknäuel,wo auf die entstehende Bianthronmolekel ohnehin viel größere Energien wirken, als einer thermischen Energie von 450°K entspricht, schließlich die B-Form gebildet wird.
Diese Form B muß für das TMD ebenfalls noch korrigiert werden:
Wären die Anthronhälften eben, so müßte der Torsionswinkel beim TMD größer sein als beim unsubstituierten Bianthron und deshalb (s.S.49) die B-Bande im ersten Fall längerwellig liegen als im zweiten. In Wirklichkeit liegt aber die B-Bande der unsubstituierten Verbindung um etwa 1000 cm^{-1} längerwellig als die der substituierten.Eine Erklärung für dieses Verhalten wäre die Annahme, daß die Anthronhälften wegen des Raumbedarfs der Methylgruppen abgewinkelt würden.

Diese Ausweichmöglichkeit scheint nicht ausgeschlossen, da ja in der A-Form des Bianthrons ebenfalls gewinkelte Anthronhälften vorliegen und röntgenographische Untersuchungen am kristallinen Anthrachinon auch eine gewinkelte Struktur ergaben (40).
Über den Mechanismus der Rückreaktion B → A, die offenbar ebensowenig wie die Reaktion C → A aus sterischen

Gründen verboten ist, können keine Aussagen gemacht werden. Es soll nur festgestellt werden, daß die Aktivierungsenergie für die Reaktion A ⟷ B so hoch ist, daß in den zugänglichen Temperaturbereichen noch keine Bildung der Molekelform B zu beobachten ist; dagegen ist die Aktivierungsenergie der Rückreaktion vergleichsweise sehr gering, sodaß schon bei Temperaturen oberhalb -60° C die Form A zurückgebildet wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mit diesen Versuchen gezeigt werden konnte, daß außer der stabilen Molekelform A des Dehydrodianthrons noch zwei energiereichere Formen B und C existieren. Außerdem fällt bei der Tieftemperaturhydrolyse ein erheblich größerer Anteil der Molekeln in der Form B an, als es durch Erhitzen von Lösungen möglich war und ferner entstehen dabei nur B- und A-Molekeln und keine C-Molekeln.

Deshalb können die fehlenden Absorptionsmaxima bei 21 22,5 und 32 KK der Form C zugeordnet werden. Über eine mögliche Absorption dieser Form C bei 15 KK können zunächst noch keine Aussagen gemacht werden.

B. Versuche zur Photochromie

Erzeugt man die Photochromie des TMD in einem Lösungsmittelgemisch mit den Komponenten Alkohol, Äther, Essigester (1 : 3 : 1) AÄE bei -120° C, so ergibt sich ein Spektrum, das mit dem der Abb.2 S.11 identisch ist.

I. Variation des $\frac{C}{B}$-Verhältnisses mit der Viskosität

Die für die Photochromie charakteristischen C-Banden bei 21 und 22,5 KK werden weitgehend flacher, wenn das Lösungsmittel durch weiteres Abkühlen auf Temperaturen unter -180° C gla-sig erstarrt, also ein rigid solvent bildet.

W. H e ß (36) deutete diesen Effekt so, daß C-Molekeln verschwinden und daraus B-Molekeln gebildet werden sollen.

Betrachtet man die Kalottenmodelle S.5 und S. 12, so wäre durchaus einleuchtend, daß aus der voluminöseren Form C beim Erstarren des Lösungsmittels, das mit einer starken Dichtezunahme einhergeht, die kleinere Form B gebildet wird (36). Eine Stütze für diese Erklärung ist die Beobachtung, daß andererseits Photochromie im rigid solvent nicht möglich ist (26) (28), was besagt, daß die Beweglichkeit der Moleküle in dem Glas so gering ist, daß ein Umklappen von der A- in die C-Form nicht mehr möglich ist, und also das Lösungsmittel auch umgekehrt beim Glasigwerden mechanisch auf die C-Molekeln wirken kann.

Um diese Erklärung noch zu erhärten und den Effekt möglicherweise zu vergrößern, wurden weitere Messungen in einem anderen Lösungsmittel gemacht, das schon bei höheren Temperaturen als das eben erwähnte Gemisch (AÄE) erstarrt. Wegen der geringen Löslichkeit des Bianthrons kommen nur wenige Lösungsmittel in Frage; so mußte für die früheren Versuche (26) das "klassische" rigid solvent aus Äthanol, Äther, Petroläther deswegen umgeändert werden in das Gemisch AÄE.

Davon ausgehend, daß also Ester gute Lösungseigenschaften für Bianthrone haben, und von der Forderung, daß das Lö-

sungsmittel bei nicht zu tiefen Temperaturen ohne zu kristallisieren, erstarren sollte, wurde Triacetin*) (Glycerintriacetat) gewählt.

Dieses Lösungsmittel erwies sich in der Tat als geeignet, es ist schon bei Zimmertemperatur ölig, wird beim Abkühlen zunächst honigartig hochviskos und erstarrt schließlich ohne die geringste Tendenz zur Kristallisation zu zeigen unterhalb -50° C. Allerdingsmuß sehr langsam abgekühlt werden, damit im rigid solvent keine Spannungen entstehen, die zu Rissen führen können.

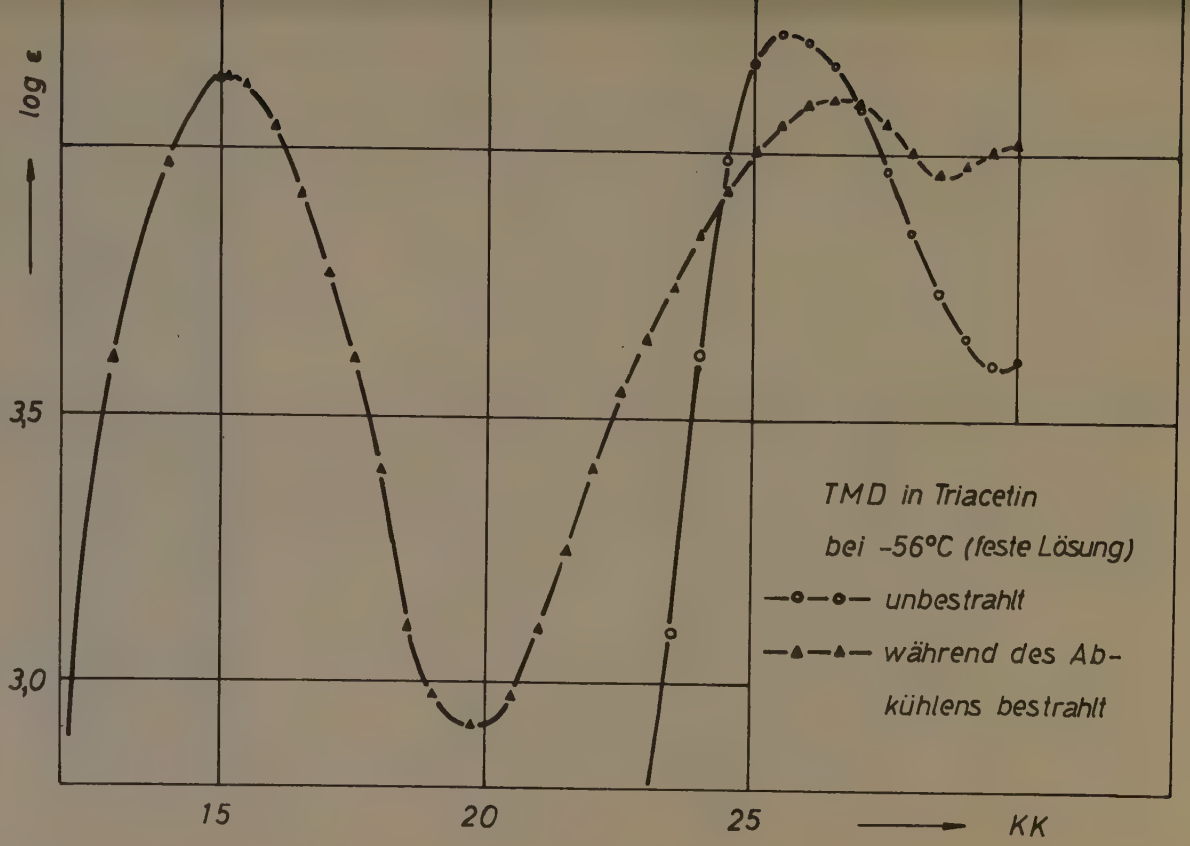
Das Spektrum der Photochromie des TMD in Triacetin zeigt S. 29. Beim Vergleich mit Abb.2 S.11 fällt zunächst auf, daß die Absorption im Gebiet der C-Banden stark vermindert ist und nur noch eine flach verlaufende langwellige Flanke der A-Bande übrigbleibt. Da die Absorption in diesem Gebiet aber doch noch von Null verschieden ist, muß angenommen werden, daß ein gewisser Anteil an C-Molekeln verblieben ist und noch nicht in die B-Form umgewandelt wurde.

Daß außerdem die noch verhandene Absorption in diesem Gebiet kontinuierlich ansteigt, könnte dahingehend gedeutet werden, daß unter der Wirkung des erstarrenden Lösungsmittels mehrere Zwischenstadien der C — B-Umwandlung eingefroren erhalten werden, daß also, mit anderen Worten, noch deformierte C-Molekeln existieren, deren Anthronhälften nicht mehr genau senkrecht aufeinanderstehen, wobei der Energieunterschied zwischen dem angeregten und dem Elektronengrundzustand für jede Konstellation etwas verschieden ist und so eine kontinuierliche Absorption stattfindet.

Außer dem Verflachen der Absorption im Gebiet der C-Banden ist noch zu bemerken, daß die B-Bande, verglichen

---

*) Darst. nach W.H. Perkin J.Chem.Soc. (London) 87, 858 (1905) Reinigung durch Vak.Dest. und Umkrist. aus Äthanol bei -30° bis -50°C.


log ε
3,5
3,0
15
20
25
KK
TMD in Triacetin
bei -56°C (feste Lösung)
unbestrahlt
während des Ab-
kühlens bestrahlt

mit der A-Bande der nicht bestrahlten Lösung, außerordentlich hoch wird*).

Der Rest der vorhandenen C-Molekeln bewirkt außerdem, daß der Anstieg der Bande bei 32 KK ebenfalls noch zu sehen ist (wegen der beginnenden Eigenabsorption des Lösungsmittels konnte nicht weiter ins UV gemessen werden).

Außerdem ist auch hier, wie im Fall des Tieftemperaturhydrolysats S. 22 , deutlich das Absinken der A-Bande zu sehen. Wenn noch C-Form vorhanden ist, erscheint die A-Bande durch Überlappung mit den beiderseitig liegenden C-Banden wieder etwas gehoben, sodaß man nicht sagen kann, welche Höhe die A-Bande in der reinen C-Form hat.

Beim Wiederholen der Versuche von W. H e ß (36) zur C → B Umwandlung in AÄE als rigid solvent, konnte festgestellt werden, daß diese Umwandlung nur unter Bestrahlung mit Hg 365 nm stattfindet, also aus einem angeregten Zustand heraus. Erzeugt man die Photochromie in dem noch flüssigen Lösungsmittel und läßt, ohne weiter zu bestrahlen, erstarren, so werden die C-Banden wie normal, höher und schärfer**). Dies ist verständlich, da die neu zu bildende zentrale Äthylenbindung der Form B im angeregten Zustand leichter tordiert werden kann.

---

*) Da der Ausdehnungskoeffizient des Triacetins nicht bekannt ist, wurde das Spektrum auf die Höhe der A-Bande: $\log \varepsilon_{max} = 4{,}18$ bei Zimmertemperatur normiert.

**) Beim Triacetin als Lösungsmittel läßt sich dieser Versuch nicht durchführen, da es schon in einem Temperaturbereich, wo die A → C Umwandlung erst möglich wird, hochviskos ist und allmählich völlig erstarrt.

II. Variation des $\frac{B}{C}$-Verhältnisses durch die Bestrahlungsdauer

Auch in einem nicht glasig erstarrendem Lösungsmittel (Äther) kann eine teilweise C → B-Umwandlung erreicht werden, wenn über längere Zeiten eingestrahlt wird.

Verfolgt man die Höhe der B- und C-Banden als Funktion der Bestrahlungsdauer, so erhält man für die B-Bande die bekannte Sättigungskurve (26), für die C-Banden aber eine Kurve mit einem Maximum (Abb. S. 32).

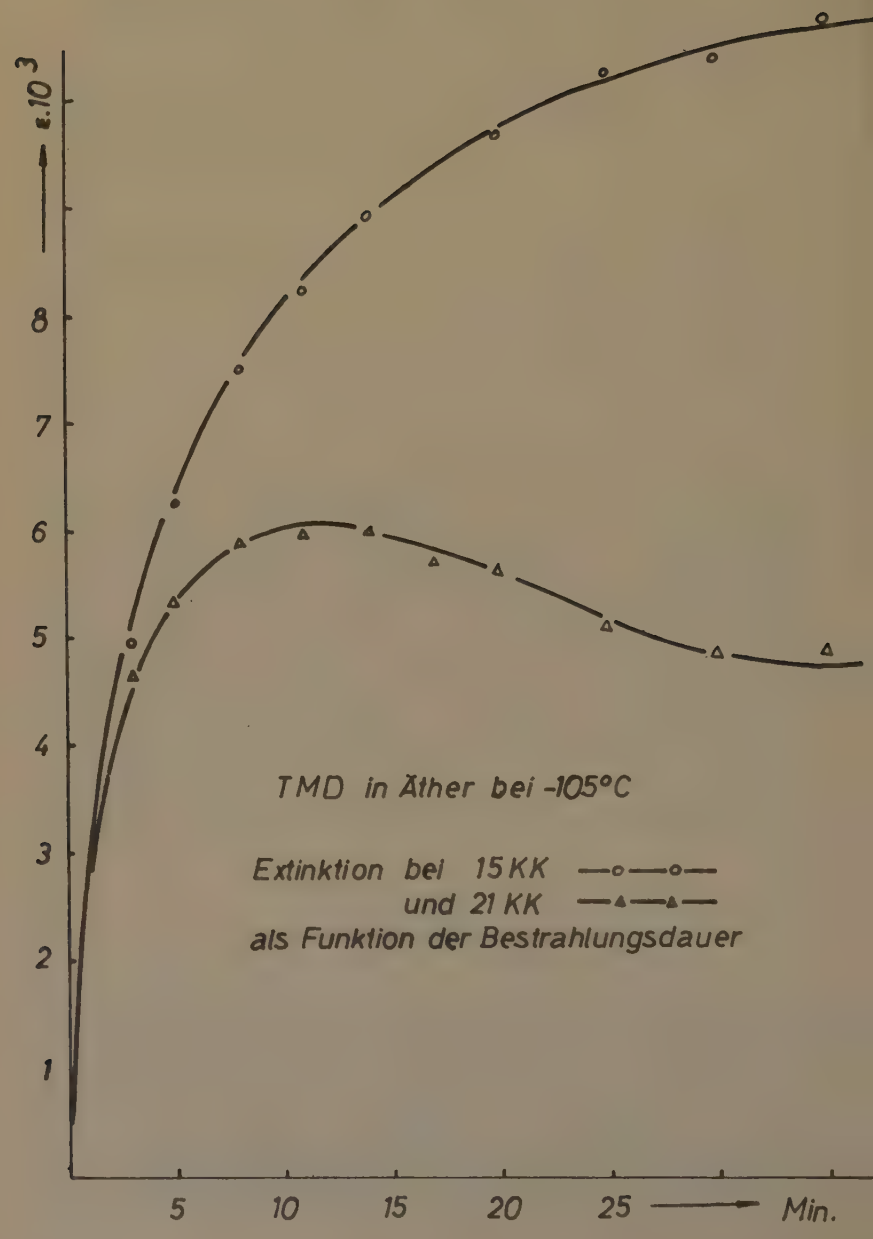
Das bedeutet, daß sich die C-Molekeln auch hier im angeregten Zustand mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in die B-Form umwandeln. Der Effekt ist nicht so groß wie in Triacetin, wo die Umwandlung noch durch das Glasigwerden des Lösungsmittels unterstützt wird. Mit abnehmenden C-Banden wird, wie ersichtlich (S.33), die B-Bande noch höher, was bedeutet, daß die Form C in der B-Bande gar nicht oder zumindestens sehr viel weniger als die B-Form absorbiert.

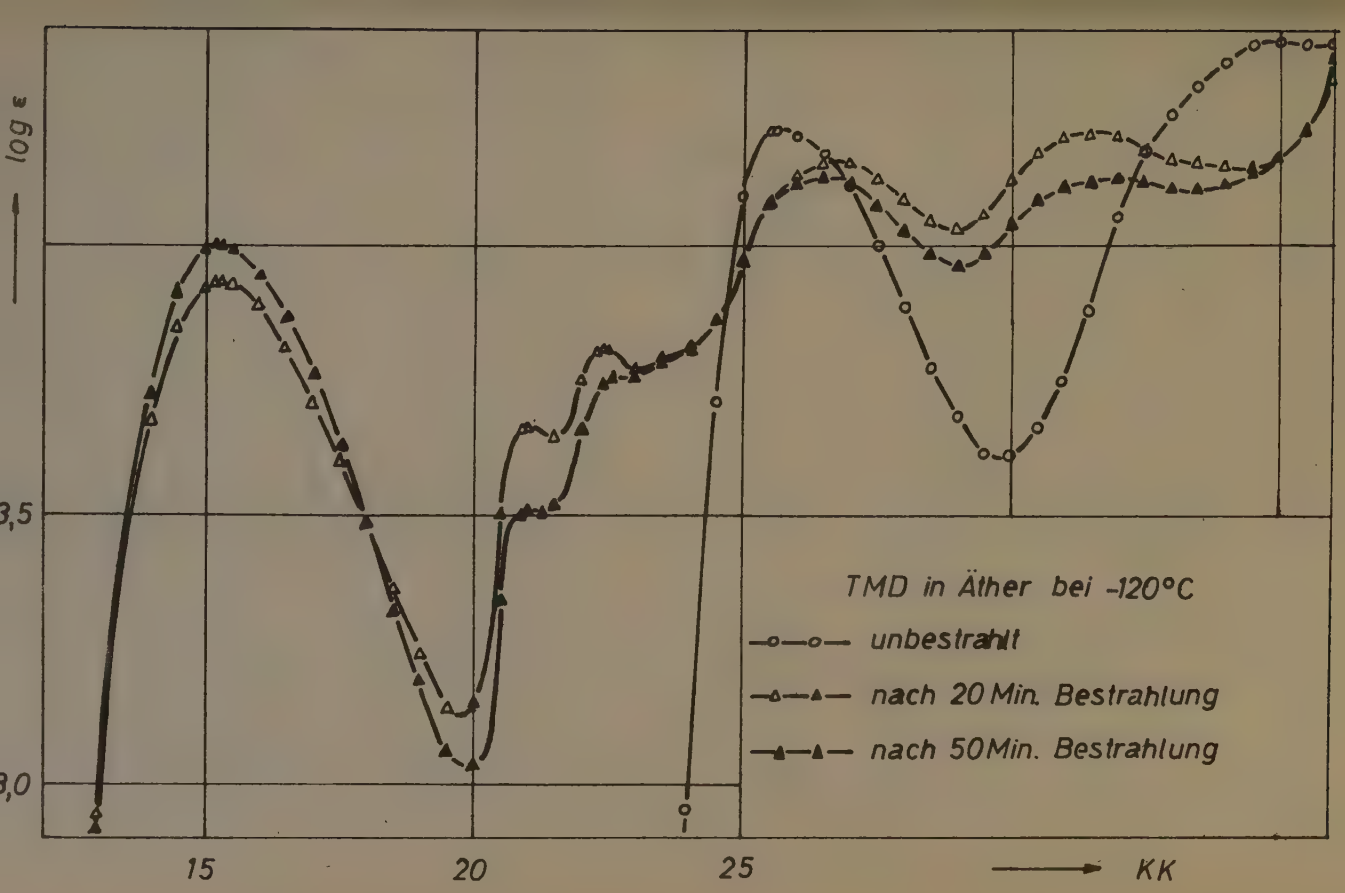
Nach den erforderlichen langen Bestrahlungszeiten zeigt das Spektrum der Lösung bei Zimmertemperatur deutlich, daß sich Helianthron mit einem Extinktionsmaximum bei 22 KK gebildet hat, sodaß der beobachtete Effekt der Abschwächung der C-Banden hierdurch teilweise verdeckt wurde.

III. Variation der Lösungsmittel

Eine andere Möglichkeit zur Veränderung des $\frac{B}{C}$-Verhältnisses bietet sich durch geeignete Wahl des Lösungsmittels, wobei die Photochromie in flüssigen Lösungen erzeugt wird. Von welchen Eigenschaften des Lösungsmittels dieses Verhältnis dabei abhängt, ist zunächst nicht zu erkennen:

Der Quotient $\frac{C}{B}$ wächst in der Reihenfolge der Lösungsmit-


ε.10 3
8
7
6
5
4
3
2
1
5
10
15
20
25
Min.
TMD in Äther bei -105°C
Extinktion bei 15 KK
und 21 KK
als Funktion der Bestrahlungsdauer


log ε
3,5
3,0
15
20
25
KK
TMD in Äther bei -120°C
unbestrahlt
nach 20 Min. Bestrahlung
nach 50 Min. Bestrahlung

tel: i-Pentan < Äthanol < Äther < Essigester < Aceton < Pyridin.

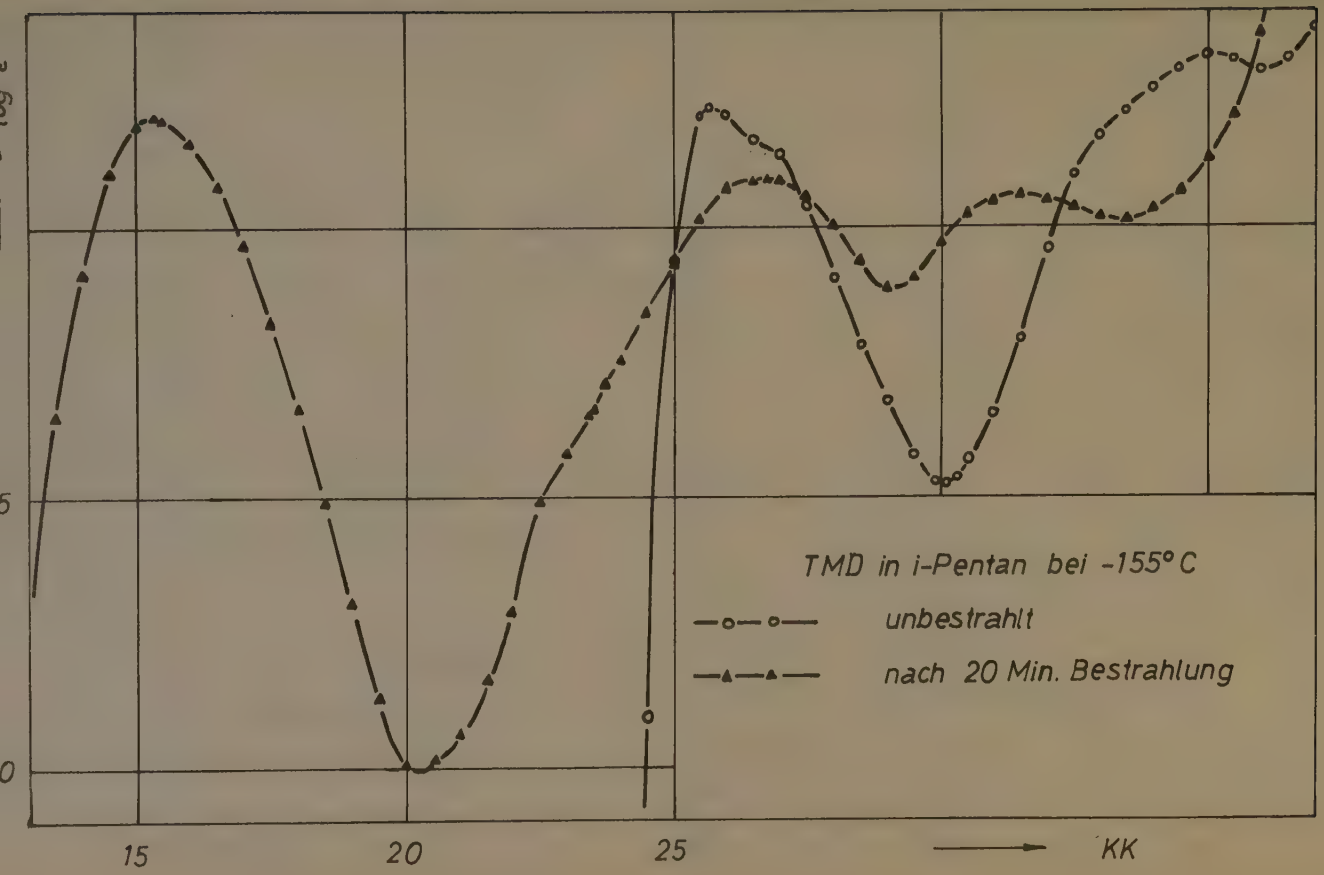
Wie aus den folgenden Spektren ersichtlich, entspricht jeweils einer hohen Extinktion der C-Bande eine niedrige der B-Bande und umgekehrt. Daraus darf man schließen, daß die C-Form des TMD Extinktionsmaxima bei 21, 22,5 und 31,5 KK besitzt, aber nicht bei 15 KK absorbiert. Die B-Form absorbiert dagegen nicht an der Stelle der C-Banden und besitzt ein Maximum bei 15 KK, während das übrige Spektrum mit geringfügigen Änderungen das der A-Form ist.

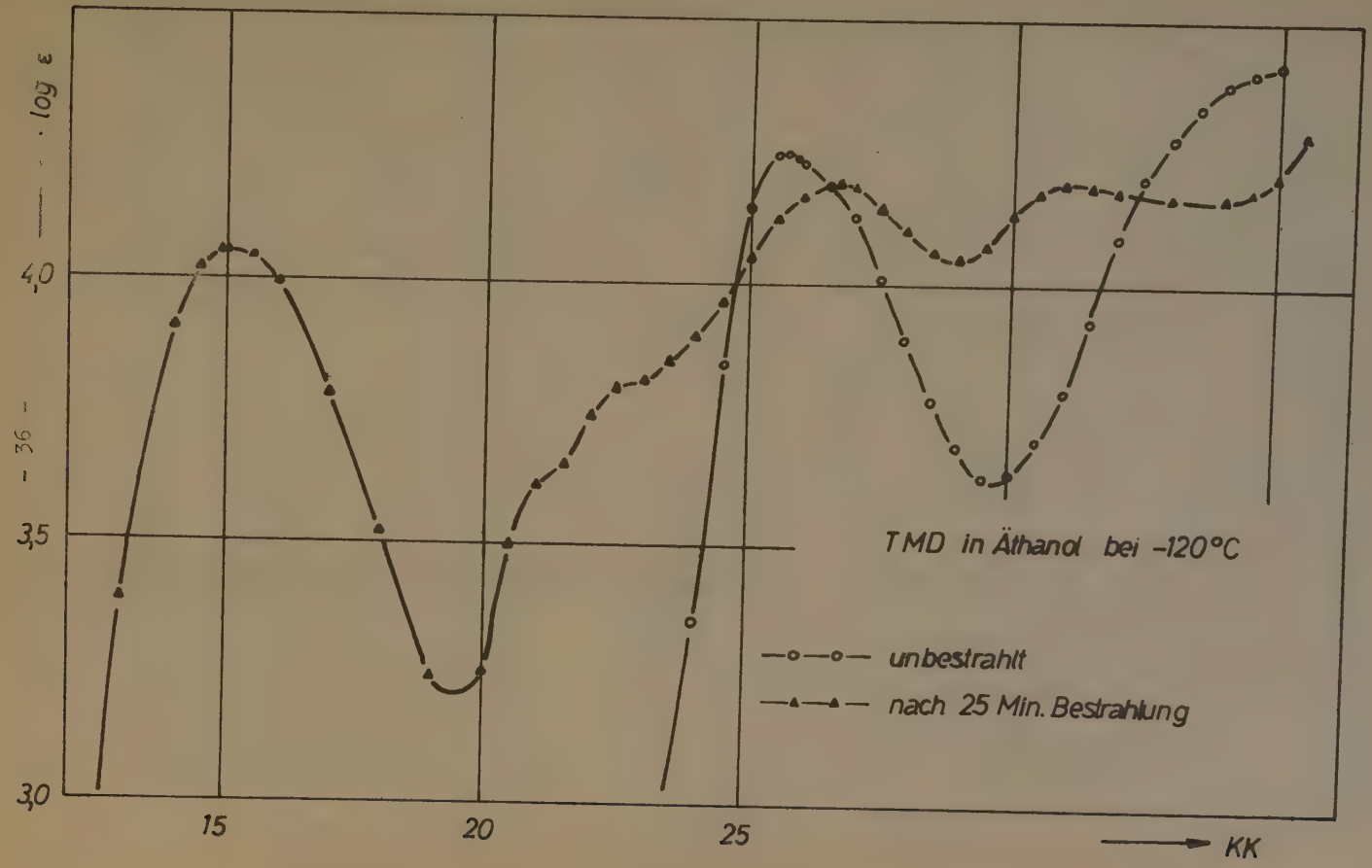
In Pyridin und Aceton ist das Verhältnis der C- zur B-Form am größten:

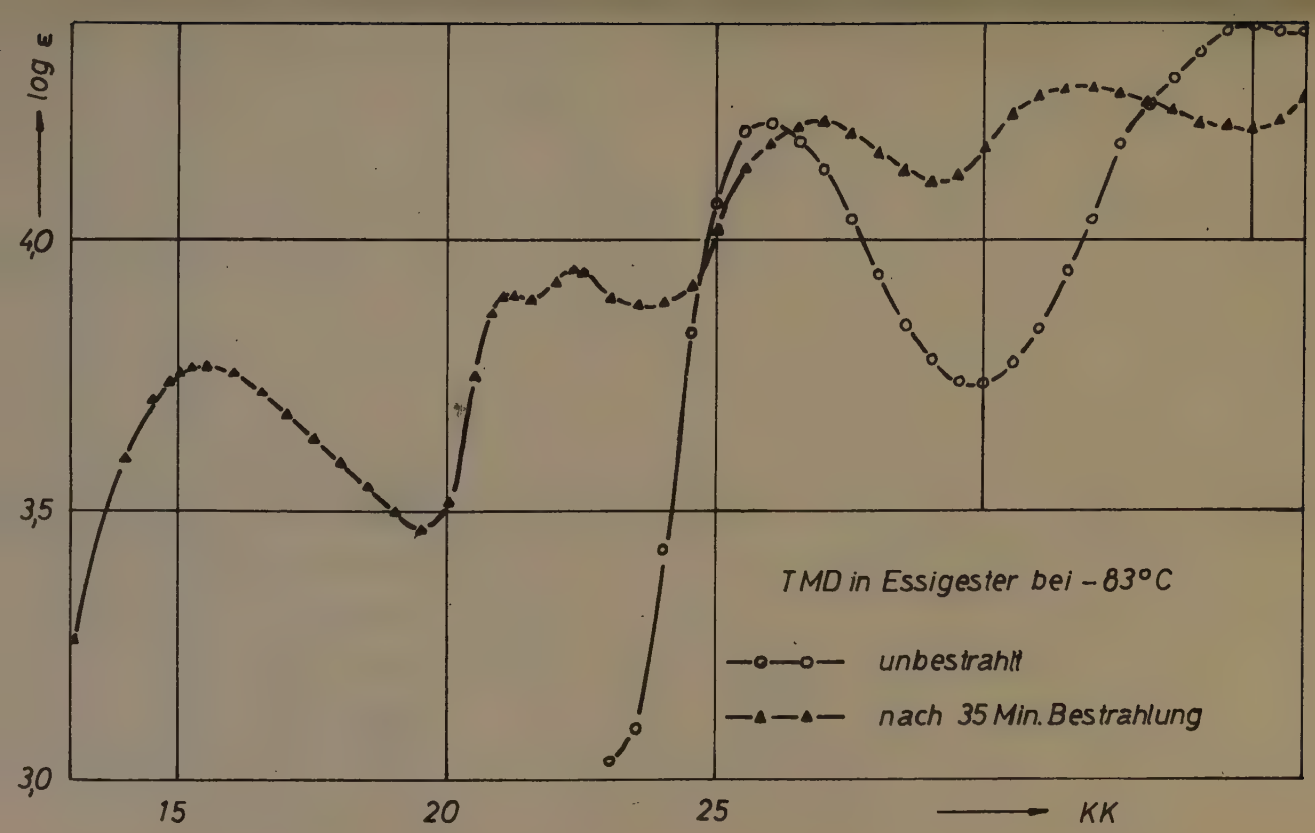
$$\frac{\varepsilon_{21}}{\varepsilon_{16}} = \frac{6600}{2950} = 2{,}24 \; ; \qquad \frac{\varepsilon_{21}}{\varepsilon_{16}} = \frac{5620}{2880} = 1{,}95$$

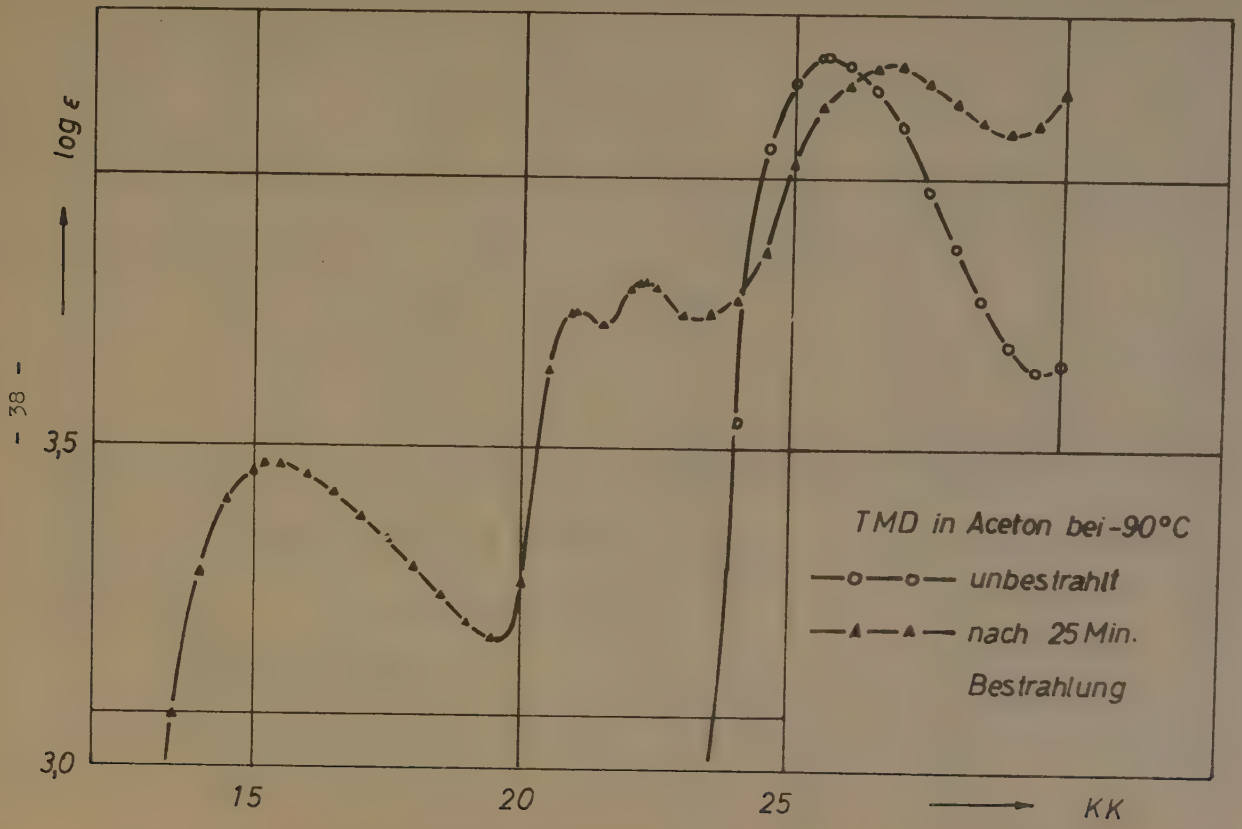
Hier ist außerdem eine deutliche Verbreiterung der verbliebenen B-Bande zu beobachten, bzw. ist in Pyridin eine schwache Schulter bei 17,5 KK zu erkennen. An dieser Stelle befindet sich also ebenfalls eine niedrige Bande der C-Form, die noch zu den oben aufgezählten Banden hinzukommt. Diese Bande wurde auch von R.B. W o o d w a r d gefunden (13), aber dem Dihydrohelianthron zugeordnet (vgl. Abschnitt 5, S.48).

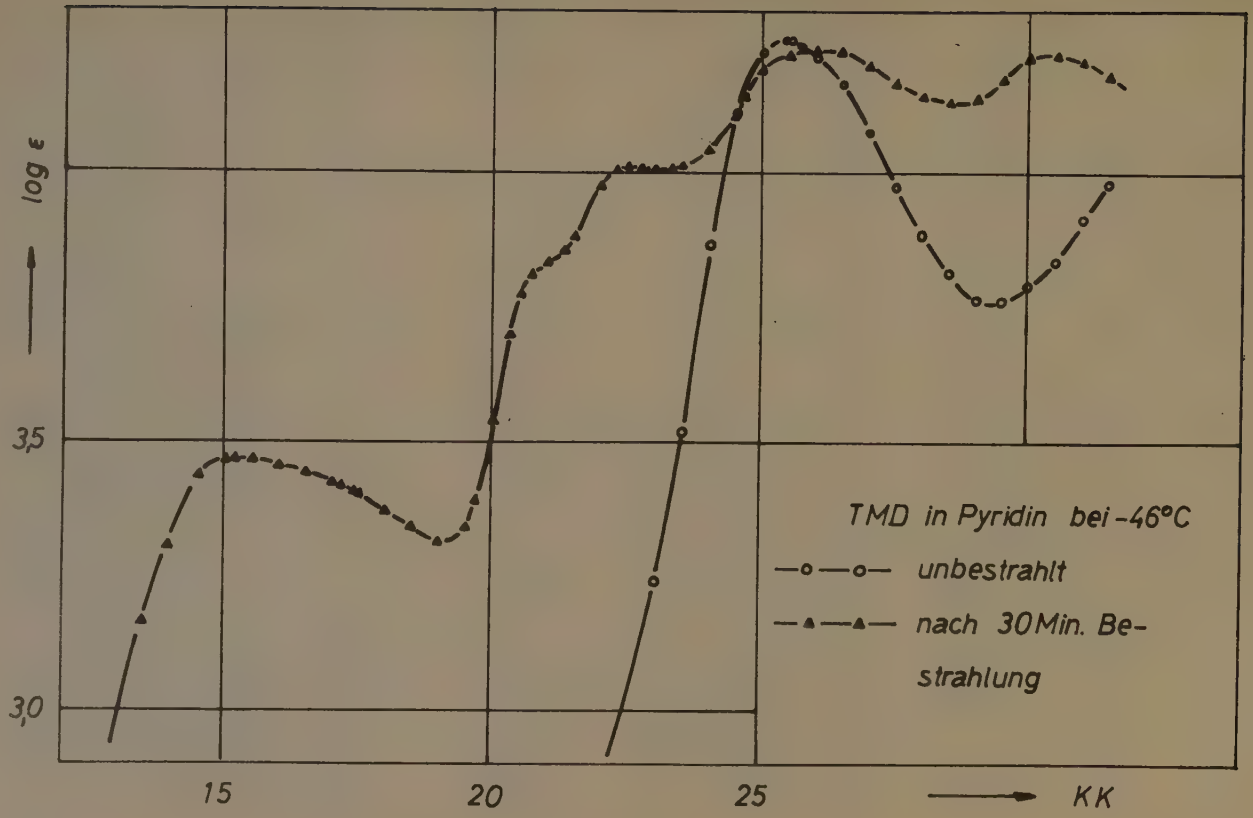
Würden nach der Bestrahlung der A-Form jeweils nur zwei Formen, nämlich B und C vorliegen, so wäre es leicht möglich die Extinktionskoeffizienten der reinen C-Form bei 15 KK zu bestimmen: Man müßte nur die scheinbaren Extinktionskoeffizienten gegeneinander auftragen, wobei sich eine Gerade ergeben müßte, deren Schnittpunkte mit den Koordinaten die Extinktionskoeffizienten der reinen Komponenten wären. Leider ist aber der Sättigungsgrad, d.h. die Gesamtzahl der B- und C-Molekeln in jedem Fall so


TMD in i-Pentan bei -155° C
unbestrahlt
nach 20 Min. Bestrahlung
15
20
25
KK


log ε
4,0
3,5
3,0
15
20
25
KK
TMD in Äthanol bei -120°C
unbestrahlt
nach 25 Min. Bestrahlung


log ε
4,0
3,5
3,0
15
20
25
KK
TMD in Essigester bei –83°C
unbestrahlt
nach 35 Min. Bestrahlung


log ε
3,5
3,0
15
20
25
KK
TMD in Aceton bei -90°C
unbestrahlt
nach 25 Min.
Bestrahlung


log ε
3,5
3,0
15
20
25
KK
TMD in Pyridin bei -46°C
unbestrahlt
nach 30Min. Be-
strahlung

stark verschieden, daß dieses Verfahren mit einem unzulässigen Fehler behaftet wäre.

IV. Variation der Temperatur und kinetische Messungen

Wie aus Abb. S. 33 zu ersehen, sind bei der Verwendung von Äther als Lösungsmittel die B- und C-Banden etwa gleich hoch. Das Verhältnis dieser Banden zueinander kann aber auch dadurch geändert werden, daß man bei einer Temperatur einstrahlt, wo der photochrome Zustand des TMD schon nicht mehr stabil ist und sich die Normalform A zurückbildet.

Experimentell verfährt man so, daß man nach dem Einstrahlen schnell auf eine Temperatur unterhalb des Umwandlungsbereiches abkühlt und dort mißt. Dann ergibt sich, daß die B-Bande im Vergleich zu den C-Banden umso höher wird, je tiefer die Bestrahlungstemperatur lag. Das bedeutet, daß sich die B-Form offenbar schneller in die A-Form umwandelt, als die C-Form.

Kinetische Messungen

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergien der Reaktionen:

I. $B \xrightarrow{k_B} A$

II. $C \xrightarrow{k_C} A$

wurden kinetische Messungen durchgeführt, die im folgenden beschrieben werden.

Um eine möglichst gleiche Konzentration am B- und C-Molekeln zu erhalten, wurde einige Grade über dem Schmelzpunkt des Äthers jeweils gleichlang (10 Min.) unter gleichen Bedingungen mit Hg 365 nm eingestrahlt. Sodann wurde die Küvette schnell auf die Meßtemperatur aufgeheizt, indem aus einem auf dieser Temperatur gehaltenen Umlaufkryostaten (UK-60 der Fa. Meßgeräte-Werk Lauda) Methanol als Kühlmedium durch ein besonderes Kühlsystem

im Kupferblock der Küvette gepumpt wurde. Der Wärmeübergang von der Küvette zum Küvetteninhalt vollzog sich sehr schnell, da letzterer in direktem Kontakt mit dem Küvettenmaterial (Kupfer) stand.

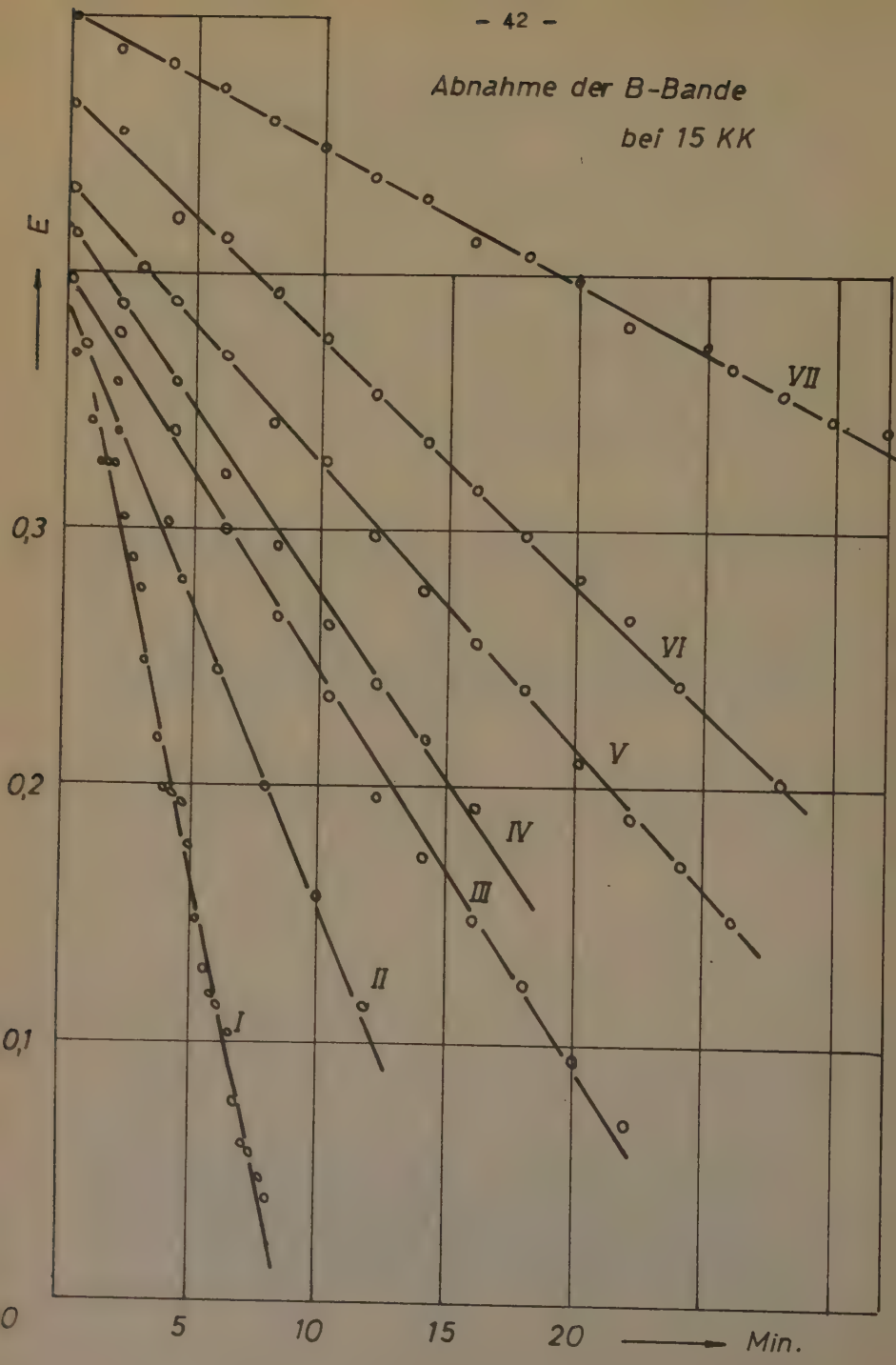
So wurden nach einigen Minuten die Extinktionsmaxima bei 15, 21 und 22,5 KK als Funktion der Zeit gemessen*). Wie erwartet waren die Reaktionen erster Ordnung (29), d.h. die Logarithmen der Extinktionen, gegen die Zeit aufgetragen, liegen auf Geraden, deren Steigungen die Geschwindigkeitskonstanten k_B und k_C ergeben, hierbei ist $k_{C21} = k_{C22,5} \equiv k_C$.

Die Logarithmen dieser Geschwindigkeitskonstanten, gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen, liegen wiederum angenähert auf einer Geraden, aus deren Steigung die Aktivierungsenergien A_B und A_C für die Reaktionen I und II berechnet werden können.

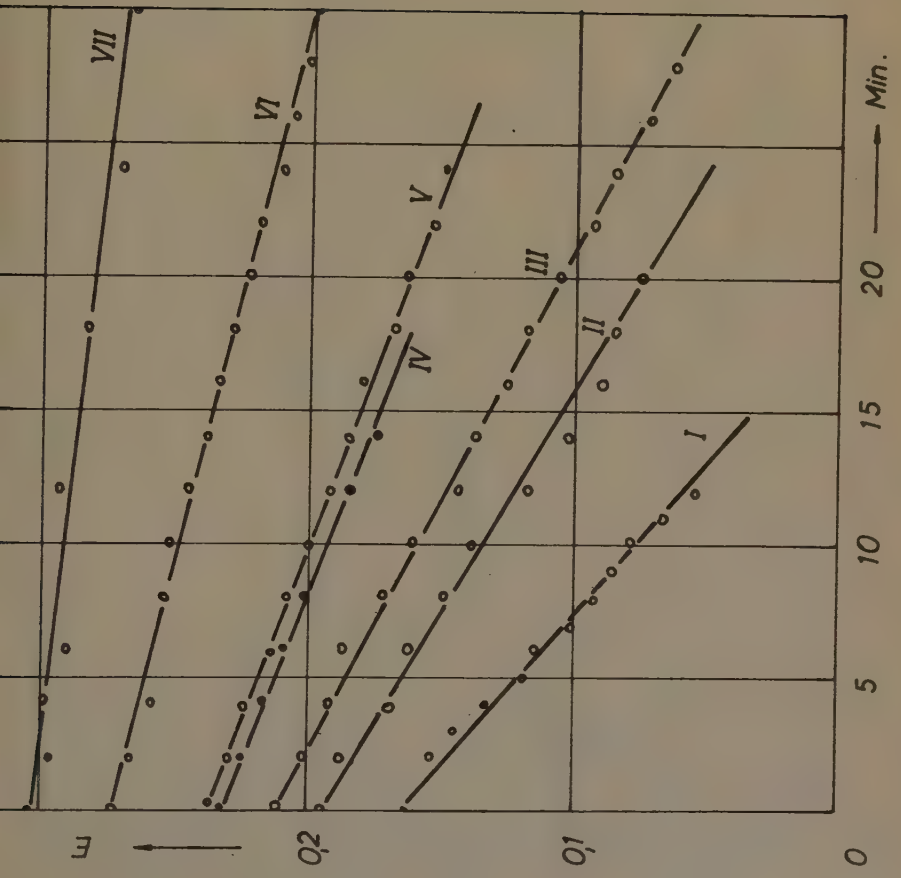
Da die Temperatur nur auf etwa $\pm 1^{\circ}C$ konstant gehalten werden konnte, ergibt sich ein Fehler von $\pm 20\%$.

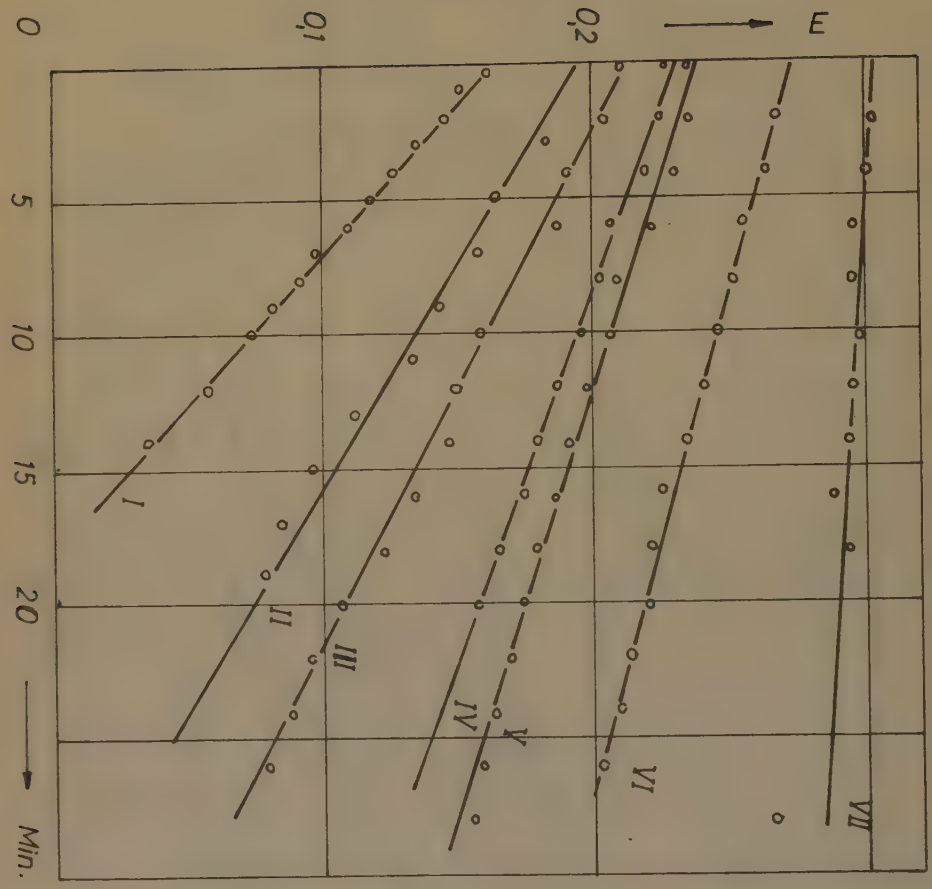
---

*) Durch die gegenseitige Überlappung der C-Banden ergibt sich ein gewisser Fehler, der eine größere Geschwindigkeitskonstante vortäuscht. D.h. der Unterschied zwischen k_B und k_C ist in Wirklichkeit noch größer als gemessen. Für genauere Messungen müßte man die beiden C-Banden separieren.


Abnahme der B-Bande
bei 15 KK
E
0,3
0,2
0,1
0
5
10
15
20
Min.
I
II
III
IV
V
VI
VII

Abnahme der C-Bande bei 21 KK





Abnahme der C-Bande bei 22,5 KK

Bestimmung der Aktivierungsenergien:

(1) B → A

(2) C → A

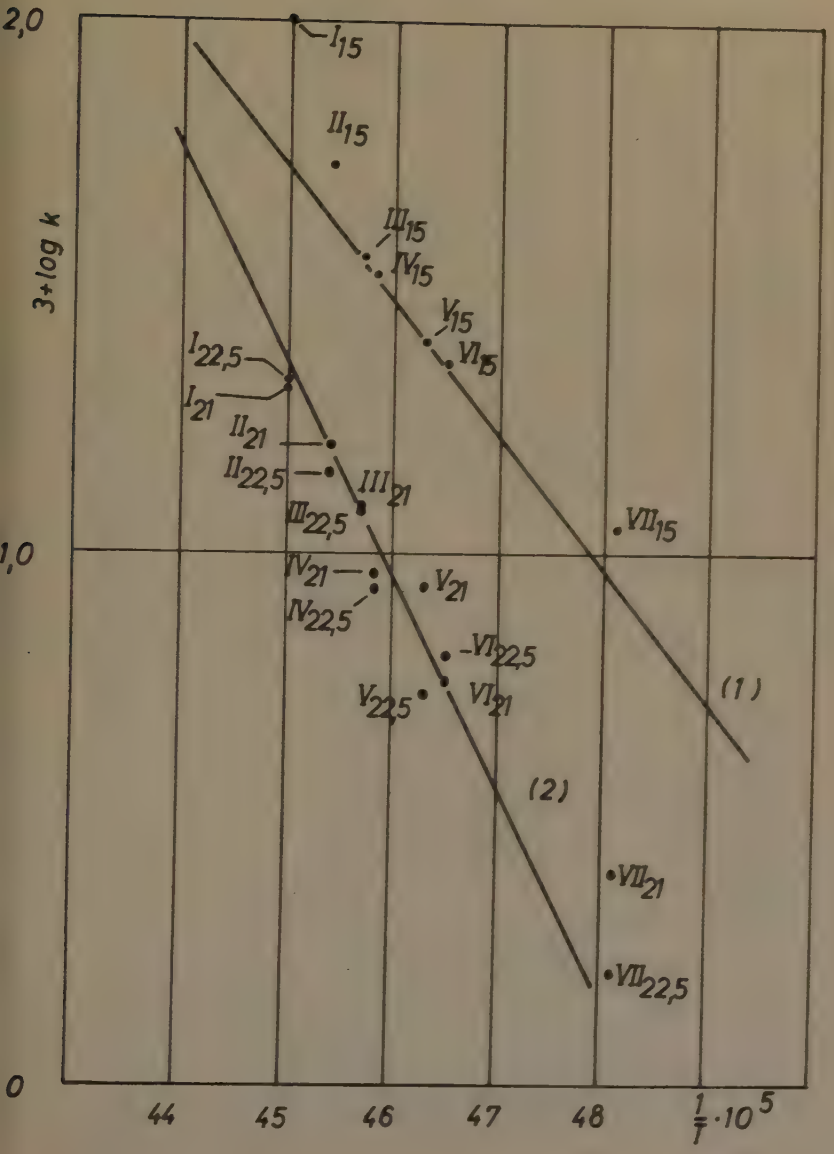


Tabelle zur Bestimmung der Aktivierungsenergien E_B und E_C.

			$E_{15\ KK}$			$E_{21\ KK}$			$E_{22,5\ KK}$		
Nr.	T^oK	$\frac{1}{T}\cdot 10^5$	$-\frac{d\log E}{dt}$	$k(min)^{-1}$	3+log k	$-\frac{d\log E}{dt}$	$k(min)^{-1}$	3+log k	$-\frac{d\log E}{dt}$	$k(min)^{-1}$	3+log k
I	222	450	0,045	0,1037	2,008	0,0089	0,0205	1,310	0,0092	0,0211	1,323
II	220	454	0,0233	0,0537	1,730	0,0067	0,0159	1,201	0,0062	0,0141	1,151
III	219	457	0,0155	0,0356	1,551	0,0053	0,0122	1,087	0,0053	0,0121	1,082
IV	218	458	0,0144	0,0332	1,521	0,0040	0,0092	0,961	0,0037	0,0086	0,933
V	216	463	0,0109	0,0251	1,399	0,0038	0,0087	0,938	0,0031	0,0054	0,734
VI	215	465	0,0098	0,0226	1,354	0,0025	0,0058	0,760	0,0028	0,0064	0,806
VII	208	481	0,0053	0,0121	1,084	0,0011	0,0025	0,400	0,0007	0,0016	0,208

Aktivierungsenergie:

$E_B = 6 \pm 1,5\ \frac{kcal}{Mol}$

Aktivierungsenergie:

$E_C = 9,5 \pm 2\ \frac{kcal}{Mol}$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_B und k_C unterscheiden sich sehr stark, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, woraus nun eindeutig folgt, daß die B-Bande einerseits und die C-Banden andererseits verschiedenen Molekelformen zugeordnet werden müssen.

Der Unterschied der Aktivierungsenergien A_B und A_C ist kleiner als der der Geschwindigkeitskonstanten, weil der Häufigkeitsfaktor für die Reaktion I größer ist als für II. Dementsprechend wird auch der Mechanismus der Reaktion I anders sein als der der Reaktion II.

Frühere kinetische Messungen von E. W a s s e r m a n (29) über die Rückwandlung der thermochromen, photochromen und piezochromen Form in die stabile wurden stets nur an der B-Bande ausgeführt und der Schluß, daß diese Bande immer dergleichen Molekelform zugeordnet werden muß, wird durch die obigen Messungen bestätigt; nur die weitere Folgerung, daß diese Formen deshalb identisch sind, war unzulässig, weil die C-Banden nicht berücksichtigt wurden.

Andere kinetische Messungen - ebenfalls an der B-Bande - stammen von Y. H i r s h b e r g (28) und haben einen - allerdings nicht nachweisbaren - Substituenteneinfluß zum Gegenstand.

5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden Messungen haben gezeigt, daß der durch Lichteinstrahlung bei tiefen Temperaturen aus der stabilen Molekelform A entstehende Zustand des Dehydrodianthrons - die Photochromie - aus zwei energiereicheren Molekelformen B und C besteht, deren Verhältnis zueinander von der Viskosität und Art des Lösungsmittels, der Bestrahlungsdauer und -temperatur abhängt.

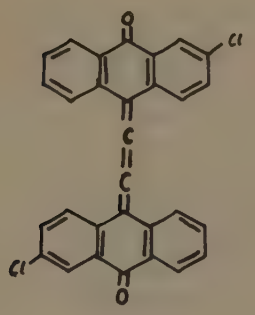
Während auf diese Weise die C-Form immer nur im Gemisch mit der A- und B-Form erhalten werden konnte, gelang es, die B-Form durch Hydrolyse eines Schwefelsäureadduktes des Bianthrons bei -90° C in wässrigem Alkohol nur noch mit der A-Form vermischt zu erhalten.

So konnte die Lage der Banden ermittelt werden, die der reinen B-Form zugeordnet werden. Das Spektrum der C-Form ergab sich durch Variation einiger Versuchsbedingungen, die für das $\frac{C}{B}$-Verhältnis von Bedeutung waren und aus kinetischen Messungen. Das Ergebnis dieser Messungen steht so im Einklang mit den früher von G. K o r t ü m , W. T h e i l a c k e r und Mitarbb. erhobenen Forderung, daß außer der stabilen Molekelform A (Abb. s. S.5) noch zwei energiereichere Molekelformen B und C existieren (Abb. s.S.5 bzw. S.12).

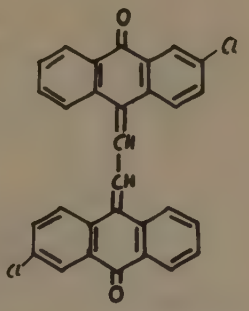
Die Formulierung von R.B. W o o d w a r d (Abb. s.S.4) (13) ist also schon aus diesem Grund unwahrscheinlich. Ein weiterer Einwand gegen diese Formel ist, daß sich hier schon σ- Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen 1-1' und 8-8' ausgebildet haben sollen. Die Molekel hätte damit schon dasselbe Kohlenstoffgerüst wie das Mesonaphthodianthron, das stabile Endprodukt der Photooxydation des Bianthrons (S.9). Deshalb müßte eigentlich die Photochromie des Bianthrons völlig irreversibel sein und man sollte nach dem Erwärmen einer bestrahlten Lösung Mesonaphthodianthrone finden. In Wirklichkeit findet man aber fast nur Helianthron neben unzersetztem Bianthron.

Ferner müßten die Valenzen zwischen den C-Atomen 1, 1', 8, 8' und den Wasserstoffatomen bzw. Substituenten senkrecht auf der Molekülebene stehen, wodurch die Tetraederwinkel an den betreffenden C-Atomen teils auf 90° gestaucht, teils auf 120 ° geweitet werden müßten.

In der Form B tritt nun die B-Bande bei 15 KK als Folge des vergrößerten Resonanzsystems auf, da jetzt ein beiden Anthronhälften gemeinsamer Elektronenübergang stattfinden kann und überdies beide Hälften eben sind. Dies allein bedingt aber noch nicht die extrem langwellige Lage dieser Bande, denn im Spektrum der zum Bianthron vinylogen Verbindung, des Dianthronylidenäthens (VI), bzw. dessen Dichlorproduktes:



VI

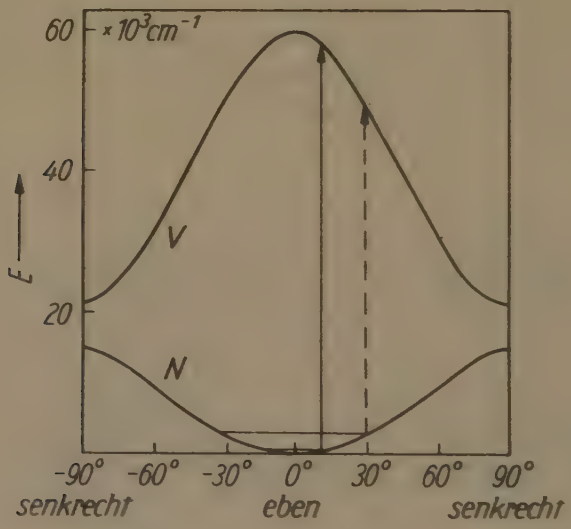


VII

wo wegen der zentralen Kumulenbindung eine Torsion der Anthronhälften zwangsläufig unterbunden ist und diese Hälften koplanar stehen, findet man keine der B-Bande entsprechende Absorption im roten Spektralbereich, sondern es ist nur, im Vergleich zum Dianthronylidenäthan (VII), die Hauptbande von 22 auf 18 KK verschoben.

Es ist also für die Lage der B-Bande die Torsion um die zentrale Äthylenbindung wesentlich.

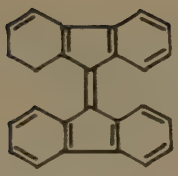
Wie R.S. Mulliken (37) quantenmechanisch berechnen konnte*), sind beim Äthylen die Potentialkurven des angeregten und des Grundzustandes gegenläufig, sodaß das Potentialminimum des ersten angeregten Zustandes V in der um 90° tordierten Form des Äthylens gerade über dem Potentialmaximum des Grundzustandes N steht, also die Differenz der Energieflächen mit zunehmender Torsion kleiner werden:



Ähnliche Verhältnisse muß man auch beim Di-biphenylenäthen (VIII) annehmen, wo eine A-Form mit geknickten Fluorenhälften wegen der Cylopentadienringe nicht möglich und deshalb die energieärmste Konstellation der Molekel die B-Form ist, wie auch röntgenographisch nachgewiesen werden konnte.

---

*) Diese Rechnungen stimmen qualitativ mit dem Experiment überein.



VIII

E. B e r g m a n n (38) hat durch vergleichende Messungen gefunden, daß eine "Fulvenbande", die zunächst bei Verbindungen mit nur einem Fluorenkern bei 3640 Å liegt, beim Di-biphenylenäthen als sehr breite Bande mit einem Maximum bei 4580 Å zu finden ist. Beim vinylogen Dibiphenylenbutadien findet sie sich aber wieder kürzerwellig verschoben bei 4200 Å.

Bei den Versuchen zur Photochromie (Abschnitt 4 B) wurden stets nur C→B-Umwandlungen gefunden und nie die umgekehrte Reaktion. Um diese zu finden, müßte bei tiefen Temperaturen in Lösungen der reinen B-Form eingestrahlt werden, die aber bislang nicht hergestellt werden konnten. Die Abb. S.32 spricht nicht gegen diese mögliche Reaktion: Das Maximum in der C-Kurve tritt auf, wenn noch alle drei Komponenten A, B und C am photochemischen Prozeß teilhaben. Erst wenn im wesentlichen nur noch die Komponenten B und C vorhanden sind, stellt sich ein photolytisches Gleichgewicht ein.

Ob eine B→C-Umwandlung - also eine radikalische Aufspaltung der tordierten Äthylenbindung - durch Zufuhr thermischer Energie möglich ist, bleibt zunächst dahingestellt. Die ESR-Messungen von E. W a s s e r m a n (l.c.) sprechen dafür: In Pyridinlösung konnte schon ab 25° C Paramagnetismus nachgewiesen werden, der mit der

Temperatur zunahm. Obwohl die ESR-Methode etwa um eine Größenordnung empfindlicher ist als eine Wägemethode und deshalb noch kleinere Effekte bemerkt werden können, wäre es auch möglich, daß bei der Thermochromie ein ähnlicher Einfluß des Lösungsmittels auf das $\frac{C}{B}$-Verhältnis vorliegt, wie bei der Photochromie, wo gerade in Pyridin dieses Verhältnis besonders groß ist. Hierzu sind noch weitere spektroskopische Messungen nötig.

Literaturverzeichnis

(1) H.Meyer, Mh.Chem. 30, 165 (1909)

(2) A.Schönberg und O.Schütz, Chem.Ber. 61, 478 (1928)

(3) W.Theilacker, G.Kortüm, G.Friedheim, Chem.Ber. 83, 508 (1950)

(4) A.Schönberg, J.Chem.Soc. (London) 1946, 442

(5) A.Löwenbein und W.Katz, Chem.Ber. 59, 1377 (1926)

(6) O. Chaudé und P.Rumpf, C.R.hebd.Acad.Sci. (Paris), 223, 405 (1951)

(7) G.Bayer, Dipl.-Arb. Tübingen 1960

(8) E.Bergmann und H.Corte, Chem.Ber. 66, 39 (1933)

(9) R.Padova, Ann.Chim.Phys. 19, 386 (1910)

(10) W.T.Grubb und G.B. Kistiakowsky, J.Am.Chem.Soc. 72, 419 (1950)

(11) G.Kortüm, W.Theilacker, G.Schreyer, Z.phys.Chem. NF. 11, 182 (1957)

(12) E.Wasserman, J.Am.Chem.Soc. 81, 5006 (1959)

(13) R.B.Woodward und E.Wasserman J.Am.Chem.Soc. 81, 5007 (1959)

(14) E.Harnik und G.M.J.Schmidt, J.Chem.Soc. (London) 1954, 3295

(15) G.Kortüm, Angew.Chem. 70, 14 (1958)

(16) W.Theilacker, G.Kortüm, H.Elliehausen und H.Wilski, Chem.Ber. 89, 1578 (1956)

(17) G.Kortüm, W.Theilacker, H.Elliehausen und H.Zeininger Chem.Ber. 86, 294 (1953)

(18) W.Theilacker, G.Kortüm, H.Elliehausen, Chem.Ber. 89, 2306 (1956)

(19) W.G.Nielsen und G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys. 21, 1619 (1953)

(20) G.Lindemann, Z.wiss.Photogr. 50,II, 347 (1955)

(21) W.Marckwald, Z.phys.Chem. 30, 140 (1899)

(22) H.S.Mosher, C.Souers, R.Hardwick, J.Chem.Phys. 32, 1888 (1960)

(23) G.Kortüm, M.Kortüm-Seiler und D.S.Bailey, J.Chem. Phys. im Druck

(24) Y.Hirshberg, C.R.hebd.Acad.Sci. (Paris) 231, 903 (1950)

(25) A.Schönberg, A.Ismail und W.Asker, J.Chem.Soc. (London) 1946, 442

(26) G.Kortüm, W.Theilacker, V.Braun, Z.phys.Chem. NF.2, 179, (1954)

(27) H.Brockmann und H.Mühlmann, Chem.Ber. 82, 348 (1949)

(28) Y.Hirshberg und E.Fischer, J.Chem.Soc. (London) 1953, 629

(29) E.Wasserman und R.E.Davis, J.Chem.Phys. 30, 1367 (1959)

(30) G.Kortüm, W.Theilacker und G.Littmann, Z.Naturforsch. 12a, 401 (1957)

(31) A.Schönberg, A.Mustafa und W.Asker, J.Am.Chem.Soc. 76, 4134 (1954)

(32) V.P.Klochkov, Optics and Spectroscopy 10, 292 (1961)

(33) L.Pestemer, Angew.Chem. 67, 740 (1955)

(34) J.Timmermans, Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier Publishing Company, New York 1950

(35) E.Lippert und Mitarbb., Spectrochim.Acta 15, 378 (1959)

(36) W.Heß, Dissertation, Tübingen 1958

(37) R.S.Mulliken und C.J.Roothaan, Chem.Revs. 41, 219 (1947)

(38) E.D.Bergmann und Y.Hirshberg, Bull.Soc.Chim.(5) 17, 1091 (1950)

(39) Y.Hirshberg, J.Am.Chem.Soc. 78, 2304 (1956)

(40) B.C.Guha, Philos.Mag.J.Sci.(7) 26, 213 (1938)

Lebenslauf

Ich wurde am 27. März 1930 in Ulm a.D. als Sohn des Johannes Bayer und seiner Ehefrau Emmy, geb. Schulze, geboren.

Von 1936 bis 1940 besuchte ich die Volksschule in Weingarten und trat dann in die Spohnoberschule in Ravensburg über, wo ich 1950 das Abitur ablegte.

Nach zweijähriger Praktikantenzeit in der Industrie begann ich das Studium der Chemie im Sommersemester 1952 an der philosophisch-theologischen Hochschule in Passau, wechselte dann im Sommersemester 1953 an die Hochschule Regensburg und immatrikulierte schließlich im darauffolgenden Wintersemester an der Universität Tübingen. Hier bestand ich am 17.11.1955 die Vordiplomprüfung und im Juli 1958 die Hauptdiplomprüfung für Chemiker.

Im Winter 1960 beendete ich im physikalisch-chemischen Institut der Universität meine Diplomarbeit und arbeitete seither hier an meiner Dissertation. Seit Mai 1961 verwalte ich eine Assistentenstelle. Am 11.9.1959 heiratete ich; der Mädchenname meiner Frau ist Margarete Schmidt; wir haben ein Kind.

Meine akademischen Lehrer waren:
in Passau:
Dr. Vogel, Dr. Eser
in Regensburg:
Prof.Dr.Klement, Prof.Dr.Heß
in Tübingen:
Prof.Dr.Kortüm, Prof.Dr.Wittig, Prof.Dr.Rüdorff, Prof.Dr.Möllenstedt, Prof.Dr.Hellmann, Prof.Dr. Müller, Dr.Brodersen, Prof.Dr.Riek.

Fotodruck Frau Elly HUTH Tübingen